Zur Kenntnis aliphatischer Azo-, Azoxy- und Nitroso-verbindungen

Hugo Bauer

Zur Kenntnis aliphatischer Azo-, Azoxy- und Nitrosoverbindungen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

(II. Sektion)

der

K. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität in München

vorgelegt im Mai 1907

von

Hugo Bauer

aus Frankfurt a. M.

München 1908.

C. H. Beck'sche Buchdruckerei in Nördlingen.

Meinen lieben Eltern!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548315_0062

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Privatdozent Dr. H. Wieland, der diese Arbeit veranlaßte und mich bei ihrer Ausführung auf das liebenswürdigste unterstützte, sowie Herrn Geheimrat Professor A. v. Baeyer spreche ich für das meinen Studien entgegengebrachte Interesse meinen ergebensten Dank aus.

Inhaltsübersicht.

	Seite
Theoretischer Teil	1
I. Dioxyguanidin und Alkali	4
1. Amidoazaurolsäure	11
2. „Azoxydicarbonamidoxim“	13
3. Benzoylierung des Dioxyguanidins	16
II. Benzoxyamidoxim und Alkali	19
1. Benznitrosolsäure	21
2. Dibenzoxoazoxim	24
3. Nitroso-benzoxyamidoxim	27
Experimenteller Teil.	
I. Dioxyguanidin.	
1. Amidoazaurolsäure	29
a) Darstellung	29
b) Reduktion	31
c) Ringschließung der Azaurolsäure	35
2. Amido-oxyazaurolsäure	38
a) Synthese	38
b) Reduktion	39
3. Benzoylierung des Dioxyguanidins	40
a) Dibenzoyl-amido-oxyazaurolsäure	40
b) Dibenzoyl-oxyguanidin	42
c) Phenyl-amido-azoxim	43
II. Benzoxyamidoxim.	
1. Darstellung des Benzoxyamidoxims	44
2. Benznitrosolsäure	45
a) Salze und freie Säure	45
b) Reduktion	49
c) Oxydation zur Benznitrolsäure	50

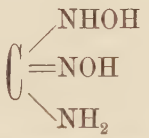
Seite

3. Dibenzoxoazoxim 51
   a) Darstellung aus Benznitrosolsäure 51
   b) Darstellung aus Benzhydroximsäurechlorid 52
   c) Reduktion zum Dibenzazoxim 54
4. Nitroso-benzoxyamidoxim 55

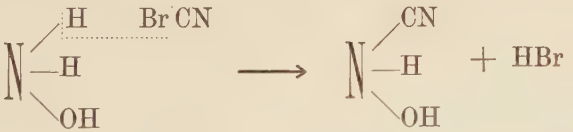
Anhang 58

Theoretischer Teil.

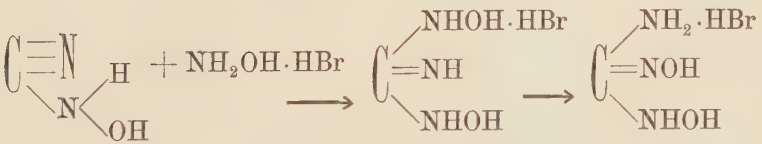
Veranlassung zu den vorliegenden Untersuchungen gab eine merkwürdige und interessante Reaktionsweise des Dioxyguanidins,



das Wieland durch Einwirkung von Bromcyan auf freies Hydroxylamin erhalten hat. Das Cyanhydroxylamin, das Wieland auf diesem Wege darzustellen gehofft hatte, konnte infolge seiner großen Reaktionsfähigkeit nicht isoliert werden. Es entsteht allerdings primär, addiert aber sofort ein Molekül Hydroxylaminbromhydrat unter Bildung des Bromhydrats des Dioxyguanidins, das seinem Verhalten nach als Oxim zu formulieren ist.

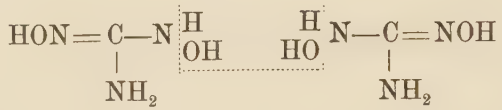


Cyanhydroxylamin.

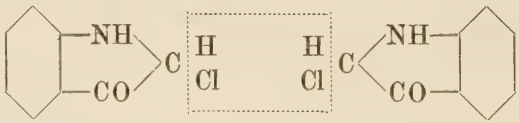


Cyanhydroxylamin. Dioxyguanidin.

Besonderes Interesse gewinnt dieser Körper durch sein auffallendes Verhalten gegen Alkalien. Die blutrote Färbung, die die Lösung des Bromhydrats in Gegenwart von Hydroxylionen annimmt, ist, wie Wieland[1]) gezeigt hat, mit dem Auftreten eines Azokörpers zu erklären, der sich unter Wasserabspaltung aus zwei Molekülen und Stickstoffsynthese bildet:



Die Entstehung dieses intensiv gefärbten Azodicarbonamidoxims findet in der Kohlenstoffreihe eine gewisse Analogie in der Bildung des Indigos aus Isatinchlorid, die v. Baeyer[2]) in der Weise auffaßt, daß ein intermediär gebildetes, gechlortes Indoxyl unter Abspaltung von Salzsäure direkt in Indigo übergehe:

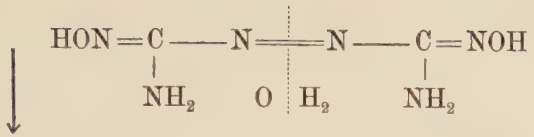


Wenn auch die Isolierung des Azodicarbonamidoxims infolge seiner großen Unbeständigkeit nicht gelang, so wurde doch seine Existenz von Wieland durch die Auffindung eines Spaltungsproduktes, der einer neuen Körperklasse angehörigen Amidomethylnitrosolsäure, sehr wahrscheinlich gemacht, die offenbar durch hydrolytische Zerlegung der Azogruppe entstanden war:

---

[1]) Ber. 38, 1445 (1905).

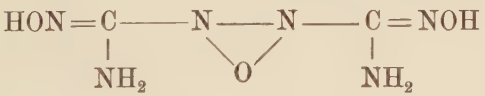
[2]) Vortrag, gehalten bei der Einweihung des Hofmann-Hauses. Ber. 33, LXVIII (1900).



Amidomethylnitrosolsäure. Oxyguanidin.

Diese Nitrosolsäure bildet sich durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf Dioxyguanidin. Unter den Bedingungen dieser Umsetzung wurde das zweite Spaltungsstück, das Oxyguanidin, unter Ammoniakentwicklung zerstört.

Auch die Einwirkung von wässerigem Alkali auf Dioxyguanidin hatte Wieland untersucht, ohne jedoch über das Schicksal des Azokörpers Genaueres zu erfahren. Ein Teil des Körpers zersetzte sich unter Verlust seines Azostickstoffs, ein anderer erlitt die genannte Hydrolyse der Azogruppe, wobei sich die Nitrosolsäure nur in untergeordneter Menge bildete. Das einzige Produkt, das sich isolieren ließ, das von Wieland so genannte Azoxydicarbonamidoxim,

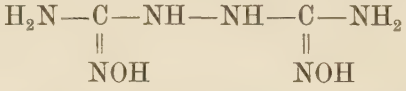


stand seiner Menge nach in keinem Verhältnis zum ursprünglich vorhandenen Azokörper und konnte infolge seiner unsicheren Entstehungsweise zu einer Aufklärung nichts beitragen.

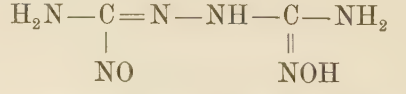
Es war nun meine Aufgabe, die Untersuchung zur Klarstellung der eben genannten Punkte weiter zu führen. Die hierbei gewonnenen Ergebnisse bilden den ersten Teil dieser Arbeit, während im zweiten Teil die Übertragung der Azoreaktion auf ein aromatisch substituiertes Hydroxylaminderivat behandelt wird.

I. Dioxyguanidin und Alkali.

Wie im Anfang erwähnt, bildet das an und für sich farblose Bromhydrat des Dioxyguanidins beim Zusammenbringen mit Alkalien augenblicklich eine tiefrote Lösung, in der das Alkalisalz des Azokörpers angenommen werden muß. Zu seiner Isolierung wurden eine Reihe von Versuchen unternommen, die mir aber im allgemeinen stets unreine Zersetzungsprodukte in die Hand gaben. Erst als die Umsetzung innerhalb der alkalischen Lösung auf einen Zeitraum von mehreren Stunden ausgedehnt wurde, gelang es unter besonderen Bedingungen, einen schön kristallisierten, orangefarbenen Körper zu fassen, der die empirische Zusammensetzung des Azodicarbonamidoxims besaß. Neben seiner relativen Beständigkeit zeigten indes besonders die Ergebnisse der Reduktion, daß er nicht mit der gesuchten Verbindung identisch sein konnte: Der zu erwartende Hydrazokörper



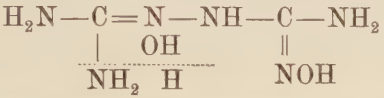
bildete sich nicht, sondern die Analyse ergab, daß der vermeintliche Azokörper bei der Reduktion ein Stickstoffatom als Ammoniak verloren hatte. Die besondere Stellung, die also dieses Atom im Molekül einnehmen mußte, ließ sich nur durch eine unsymmetrische Konstitutionsformel ausdrücken, und in der Tat ist die Auffassung unseres orangefarbenen Körpers als ein Nitrosohydrazon



geeignet, nicht nur die Vorgänge bei der Reduktion, sondern auch das übrige Verhalten des Körpers zu erklären.

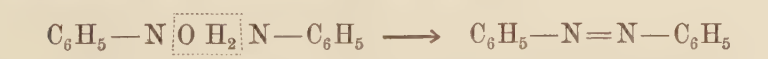
Die Gegenwart der reaktionsfähigen Nitrosogruppe wirkt auf alle Umsetzungen der Substanz bestimmend. Sie ist zwar fest genug gebunden, um die Liebermannsche Reaktion

versagen zu lassen, äußert sich aber in der starken Jodabscheidung aus saurer Jodkaliumlösung. Bei der Reduktion sollte man ihre Überführung in die Amidogruppe erwarten. Dieser Vorgang findet offenbar auch primär statt, allein selbst bei Anwendung eines so gelinden Reduktionsmittels wie Schwefelwasserstoff verläßt die Amidogruppe als Ammoniak das Molekül und wird durch Hydroxyl ersetzt:

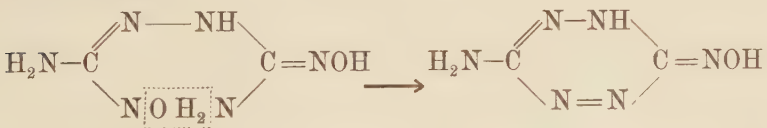


Diese Erscheinung ist allgemein, da es bis jetzt noch in keinem Falle gelungen ist, durch Reduktion zwei Amidogruppen an einem Kohlenstoffatom festzuhalten, also Derivate des Methylendiamins zu gewinnen.

Sehr deutlich äußert sich auch die Existenz der Nitrosogruppe in einer intramolekularen Kondensation, die das Molekül der Azaurolsäure beim Kochen mit Mineralsäuren eingeht. Dabei vollzieht sich nämlich eine zweite Azosynthese zwischen der NO-Gruppe und der NH_2-Gruppe des benachbarten Kohlenstoffatoms, analog der von v. Baeyer aufgefundenen Kondensation von Nitrosobenzol und Anilin:



In meinem Falle wird durch die neue Stickstoffbindung ein heterocyclischer Ring gebildet, der der Reihe der Tetrazine angehört:

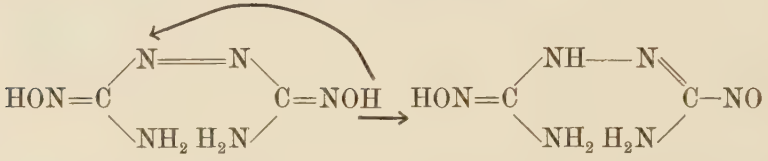


Mit der hier angenommenen Konstitution meines neuen Azoisomeren verträgt sich auch seine Beständigkeit gegen Alkali, die ihn von den echten Azokörpern der Guanidinreihe, wie sie Thiele[1]) dargestellt hat, unterscheidet und in eine

[1]) Ann. 270, 39 [1892] etc.

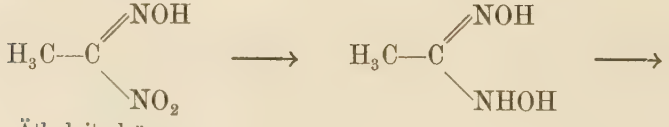
Reihe mit verwandten Nitrosoverbindungen, den Nitrolsäuren, rückt, mit denen sie auch die Abspaltbarkeit der Nitrosogruppe durch Säuren teilt.

Mit der Entdeckung des Nitrosohydrazons, das in einer Ausbeute bis zu 40 % der Theorie entsteht, ist auch das Schicksal des Azodicarbonamidoxims in wäßriger Lösung aufgeklärt. Unter dem Einfluß der Hydroxylionen hat also eine Wanderung des Wasserstoffatoms einer Oximgruppe an einen Stickstoff der Azogruppe unter gleichzeitiger Verschiebung der Stickstoffdoppelbindung stattgefunden:



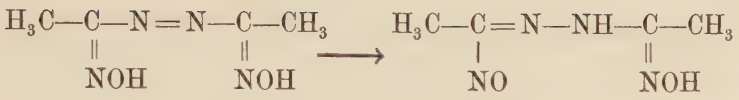
Azodicarbonamidoxim. Nitrosohydrazon.

Dieselben Vorgänge der Kondensation und Umlagerung, die hier vor sich gehen, haben vor vielen Jahren zur Entdeckung der Azaurolsäuren geführt, die Viktor Meyer durch Reduktion von Nitrolsäuren mit Natriumamalgam [1]) dargestellt hat. Die Einzelheiten dieser Reaktion, die Meyer unbekannt blieben, sind kürzlich von Wieland [2]) aufgeklärt worden. Seine Untersuchungen haben ergeben, daß auch hier der reaktionsfähigen -NHOH-Gruppe die entscheidende Rolle zufällt. Sobald einmal aus der Nitrolsäure durch Anlagerung von Wasserstoff ein Hydroxylaminderivat gebildet ist, sind in der alkalischen Lösung alle Bedingungen zur Entstehung eines Azokörpers und zu dessen Umlagerung in ein Nitrosohydrazon gegeben, z. B.



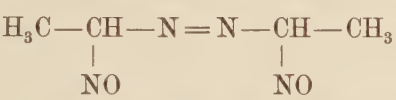
Äthylnitrolsäure.

[1]) Ann. 214, 328 (1882).
[2]) Ann. 353, 65 (1907).



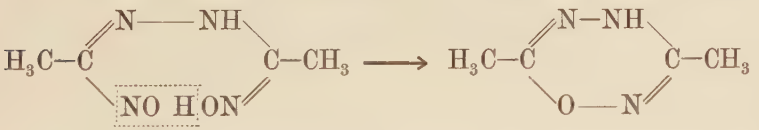
Athylazaurolsäure.

Die Konstitutionsformel, die nach dieser Formulierung der Reaktion der Äthylazaurolsäure zuerteilt wird, hat auch V. Meyer schon aufgestellt, ohne sie jedoch für recht wahrscheinlich zu halten. Die Azaurolsäuren sind vielmehr nach seiner Meinung echte, symmetrisch konstituierte Azokörper:



eine Auffassung, der sich auch Hantzsch angeschlossen hat.

Die Arbeiten Wielands haben nun unzweifelhaft ergeben, daß der Äthylazaurolsäure die Struktur eines unsymmetrischen Nitrosohydrazons zukommt. Dafür spricht besonders, außer der großen Beständigkeit gegen Alkali, die, wie erwähnt, den aliphatischen Azokörpern nicht eigen ist, der glatte Zerfall der Azaurolsäure in Stickoxydul und einen farblosen Körper, den Meyer als Leukazon bezeichnete, ohne eine Konstitution für ihn anzugeben. Nach Wieland enthält das Leukazon einen Sechsring und entsteht folgendermaßen:



Aus diesen Feststellungen ergibt sich, daß unser Nitrosohydrazon ebenfalls als eine Azaurolsäure zu betrachten ist. Zur Bequemlichkeit soll sie als Amidoazaurolsäure bezeichnet werden. Die für die Meyersche Äthylazaurolsäure so charakteristische Bildung des Leukazons ist bei unserer Amidoazaurolsäure nicht zu beobachten, sondern hier äußert sich die Reaktionsfähigkeit der Nitrosogruppe, wie schon erwähnt, in der Weise, daß sie mit der Amidogruppe zusammen Wasser abspaltet. Dieser Vorgang, der zu einem

Tetrazinring führt, scheint durch eine Näherung beider Gruppen im Molekül begünstigt zu sein.

Die Umlagerung des Azodicarbonamidoxims in die Amidoazaurolsäure entspricht der Isomerisierung gemischter Azoverbindungen zu Phenylhydrazonen, wie sie Emil Fischer erstmals am Phenylazoaethyl beobachtet hat.[1]) Beim Behandeln mit Säuren verwandelt sich dieser Körper in Acetaldehydrazon,

$$CH_3—CH_2—N=N—C_6H_5$$
$$\downarrow$$
$$CH_3—CH=N—NH—C_6H_5$$

eine Umlagerung, die nach Bamberger[2]) auch bei Gegenwart von Alkalien vor sich geht.

Diese Neigung zur Bildung der beständigeren Hydrazone tritt noch stärker hervor bei den Körpern, die durch Einwirkung von Diazoniumsalz auf aliphatische Nitrokörper entstehen: die Azoform ist hier in vielen Fällen überhaupt nicht bekannt, vielmehr entstehen direkt und unerwarteterweise Phenylhydrazone.[3])

$$\left[\begin{array}{c} R—CH—N=N—C_6H_5 \\ \quad | \qquad\quad \downarrow \\ \quad NO_2 \end{array}\right]$$
$$R—C=N—NH—C_6H_5$$
$$|$$
$$NO_2$$

Gerade die umgekehrten Verhältnisse zeigen nun eine Reihe von Verbindungen, die in ihrer Atomgruppierung eine große Ähnlichkeit mit den Azaurolsäuren aufweisen. Es sind dies die von Bamberger dargestellten Nitrosoaldehydphenylhydrazone[4]):

---

[1]) Ann. 199, 328 (1879) und Ber. 29, 793 (1896).
[2]) Ber. 36, 53 (1903).
[3]) V. Meyer, Ber. 21, 11 (1888), Bamberger, Ber. 31, 2626 (1898).
[4]) Ber. 36, 57 (1903).

$$CH_3O—C_6H_4—C(NO)=N—NH—C_6H_5$$

Hier ist die Nitrosophenylhydrazonform so unbeständig, daß sie in der Reihe der aliphatischen Aldehyde überhaupt nicht und bei den aromatischen Aldehyden nur mit Schwierigkeiten erhalten werden konnte. Bei der großen Tendenz zur Bildung der Oximgruppe erfolgt hier die Umlagerung in die Oximazoform mit großer Leichtigkeit, z. B.:

$$CH_3O—C_6H_4—C(NO)=N—NH—C_6H_5$$

Anisyl-nitroso-formaldehyd-phenylhydrazon

↓

$$CH_3O—C_6H_4—C(NOH)—N=N—C_6H_5$$

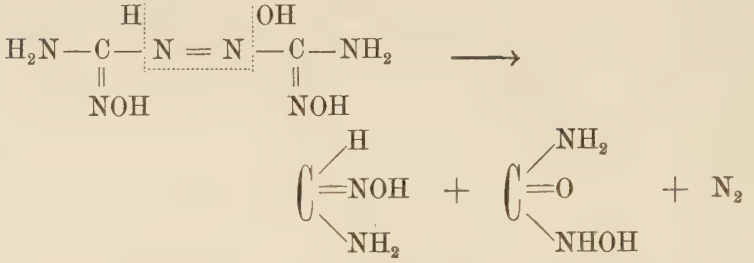
Phenylazo-anisaldoxim.

In völligem Gegensatz hierzu ist in meinem Fall die symmetrische Azoform unbeständig, dagegen die Nitrosoform sogar auf Kosten der Oximgruppe stabil.

Es ist indes wahrscheinlich, daß auch die Amidoazaurolsäure sich im Sinne der letztgenannten Umlagerung in den Azokörper zurückverwandeln kann. Dafür spricht besonders der Umstand, daß die Azaurolsäure beim Kochen mit Säuren, ja schon mit Wasser zwei Atome Stickstoff entwickelt und dabei gänzlich zerstört wird, eine Zersetzung, die der des Azokörpers völlig entspricht, aber aus der Formel der Azaurolsäure nicht erklärt werden kann. Auch die Abnahme der Ausbeute an Azaurolsäure bei längerem Stehenlassen des Reaktionsgemisches wird dadurch verständlich gemacht. Es scheint sich also in Lösung ein Gleichgewicht zwischen beiden Formen einzustellen, und die fortwährende Zerstörung der Azoform hat schließlich auch den Zerfall der Azaurolsäure zur Folge.

Faßt man die Ergebnisse der Untersuchung des Azodicarbonamidoxims zusammen, so ergibt sich, daß es an sich zwar nicht isolierbar ist, daß sich aber seine weitere Umwandlung je nach den Versuchsbedingungen nach drei Richtungen hin klar verfolgen läßt:

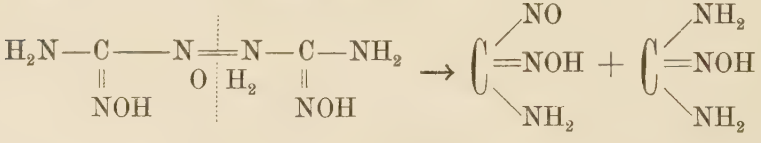
Beim Erwärmen seiner alkalischen Lösung zersetzt es sich unter Verlust seines Azostickstoffs:



(I. Umwandlung.)

Formamidoxim und Oxyharnstoff, deren gleichzeitige Bildung zu erwarten ist, lassen sich bei ihrer Unbeständigkeit gegen Alkalien nicht nachweisen.

Bei Einwirkung von alkoholischem Kali wird die Azogruppe hydrolytisch gespalten, wobei sich Amidomethylnitrosolsäure und Oxyguanidin bilden:



(II. Umwandlung.)

Diese Reaktion geht, wenn auch in geringerem Umfange, auch in wäßrig-alkalischer Lösung vor sich. In diesem Fall gelingt es, bei gleichzeitiger Anwesenheit von Benzoylchlorid auch das zweite Spaltungsprodukt, das Oxyguanidin, festzuhalten, worüber bei der Benzoylierung des Dioxyguanidins berichtet wird.

Schließlich findet bei Einwirkung von konzentriertem Alkali in der Kälte die schon ausführlich erörterte Umlagerung in die isomere Amidoazaurolsäure statt:

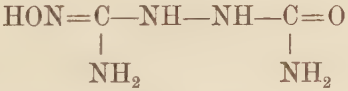
(III. Umwandlung.)

Zu dieser großen Reaktionsfähigkeit des Azodicarbonamidoxims bildet das Azodicarbonamid Thieles[1])

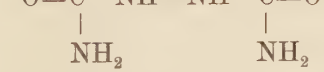
einen Gegensatz, obwohl beide Körper konstitutionell in enger Beziehung stehen. Das Azodicarbonamid ist ein beständiger Körper von neutralen Eigenschaften, der zu einer hydrolytischen Zerlegung der Azogruppe keine Neigung zeigt. Eine Umlagerung ist bei ihm bei dem Mangel eines wanderungsfähigen Wasserstoffatoms ausgeschlossen, und in diesem Mangel scheint auch die Ursache für seine Beständigkeit zu liegen.

Die Reaktionen der Amidoazaurolsäure.

Der Körper, der, wie oben erwähnt, aus der Amidoazaurolsäure durch Reduktion unter Verlust eines Stickstoffatoms entsteht, stellt ein Derivat des Semicarbazids dar, was sich deutlicher zeigt, wenn man ihn in der Carbonylform schreibt:



Er ist das Monoxim des bereits von Thiele auf ganz anderem Wege erhaltenen Hydrazodicarbonamids[2])



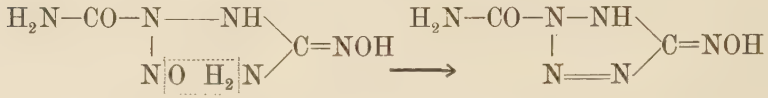
und zeigt infolge zweier Amido- und einer Oximgruppe sowohl basische wie saure Eigenschaften. Der Versuch, durch Kochen mit Salzsäure Hydroxylamin abzuspalten und zum

---

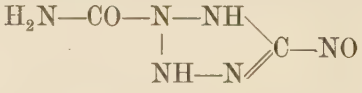
[1]) Ann. 270, 42 (1892).

[2]) Ann. 270, 44 (1892).

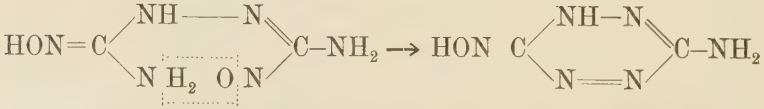
Hydrazodicarbonamid zu gelangen, wurde durch die große Beständigkeit der Substanz vereitelt. Als Hydrazokörper ist sie leicht oxydierbar und wird in Lösung schon durch Luftsauerstoff rot gefärbt. Mit Chromsäure, Natriumhypobromit und anderen Oxydationsmitteln entsteht ein roter, äußerst unbeständiger Azokörper. Natriumnitrit reagiert in saurer Lösung unter Bildung eines schwer löslichen, tiefroten und explosiven Produkts, aus dessen Analyse, die annähernd auf die Formel $C_2H_4O_2N_6$ stimmte, sich ergibt, daß ein Stickstoffatom in das Molekül eingetreten ist. Möglicherweise stellt die Substanz ein Tetrazol dar, das durch Wasserabspaltung aus einem primären Nitrosamin entstanden ist:



Die starke rote Farbe, sowie das Auftreten von salpetriger Säure, die sich mit Säuren abspalten läßt, machen die Gegenwart einer Nitrosogruppe wahrscheinlich. Diesem Umstand trägt folgende Formel Rechnung, nach der die Substanz als ein C-Nitroso-dihydrotetrazol-N-carbonamid erscheint:



Erwärmt man die Amidoazaurolsäure mit Salzsäure, so tritt Wasserabspaltung zwischen der Nitrosogruppe und der am anderen Kohlenstoffatom befindlichen Amidogruppe ein:



Dieser Ringschluß führt also zur Bildung eines stabilen Tetrazinderivats, dessen Isolierung durch die Schwerlöslichkeit seines gelb gefärbten Chlorhydrats ermöglicht wurde. Die genauere Untersuchung dieses Körpers, die nach der Richtung der Reduktion zu merkwürdigen, aber noch unvoll-

ständigen Ergebnissen geführt hat,[1]) steht noch aus, doch sprechen folgende Eigenschaften für die Richtigkeit der angeführten Konstitution:

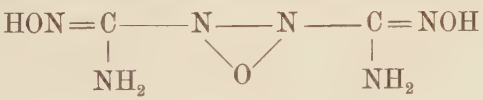
Die große Beständigkeit der Substanz läßt auf eine ringförmige Anordnung der Atome schließen.

Die Salzbildung mit einem Molekül Chlorwasserstoff beweist die Gegenwart einer Amidogruppe, während die Oximgruppe sich durch die gleichzeitig sauren Eigenschaften des Körpers verrät: es wird ein Atom Silber unter Bildung eines tiefroten Salzes gebunden. Die Reduktion führt zu einer farblosen Base, die als Pikrat isoliert wurde. Da ihre Gewinnung in analysenreinem Zustand nicht gelang, konnte ihre Zusammensetzung nicht genau ermittelt werden.

Ein Teil der Azaurolsäure wird beim Kochen mit Salzsäure vollständig zerstört. Es konnten Kohlendioxyd, Stickstoff, Stickoxyd, Ammoniak und Hydroxylamin nachgewiesen werden. Diese Spaltung in kleine Bruckstücke macht es wahrscheinlich, daß die Azaurolsäure unter der Einwirkung der Salzsäure sich wieder in den Azokörper zurückverwandelt, der dann vollständig zerfällt.

„Azoxydicarbonamidoxim."

Bei der Untersuchung der Einwirkung von Alkali auf Dioxyguanidin in wässeriger Lösung hatte Wieland einen schwer löslichen, orangeroten Körper isoliert, den er als Azoxydicarbonamidoxim auffaßte und folgenderweise formulierte:

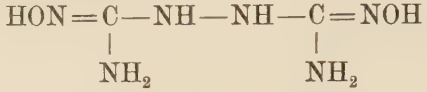


Die Bildungsweise dieses Körpers war unsicher, doch schien die Annahme Wielands, daß er durch Kondensation zweier Moleküle Dioxyguanidin unter Mitwirkung des Luftsauerstoffs entstanden sei, ihre Berechtigung zu haben, da ja

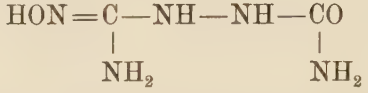
[1]) Siehe Anhang.

in der glatten Bildung des Azoxybenzols aus Phenylhydroxylamin[1]) offenbar eine Parallele vorlag.

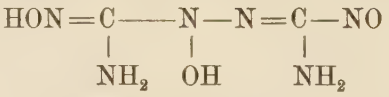
Die Reduktion dieses Azoxykörpers ließ die entsprechende Hydrazoverbindung erwarten:



Das Reduktionsprodukt, das von Wieland noch nicht genau untersucht war, erwies sich nun aber als Hydrazodicarbonamidmonoxim,



also als identisch mit dem Reduktionsprodukt der Amidoazaurolsäure. Da bis jetzt als Reduktionsprodukte von Azoxykörpern nur die entsprechenden Azo- oder Hydrazoverbindungen bekannt sind, liegt es nahe, dem Körper eine der Azaurolsäure entsprechende Konstitution zuzuschreiben und ihn als Amidooxyazaurolsäure



aufzufassen. Die Reduktion verläuft dann in derselben Weise wie bei der Azaurolsäure, nur daß hier noch die Hydroxylgruppe mit reduziert wird. Auch die starke Jodabscheidung, die der Körper in angesäuerter Jodkaliumlösung hervorruft, findet durch die Gegenwart der Nitrosogruppe ihre Erklärung.

Es ist sehr wahrscheinlich, daß die Reduktion der Oxyazaurolsäure zum Hydrazodicarbonamidoxim über die Azaurolsäure als Zwischenprodukt führt. Die Reaktion in diesem Stadium festzuhalten, gelingt bei der Anwendung von Natriumamalgam als Reduktionsmittel. Da hierbei nur die Hydroxylgruppe angegriffen und durch Wasserstoff ersetzt wird, läßt

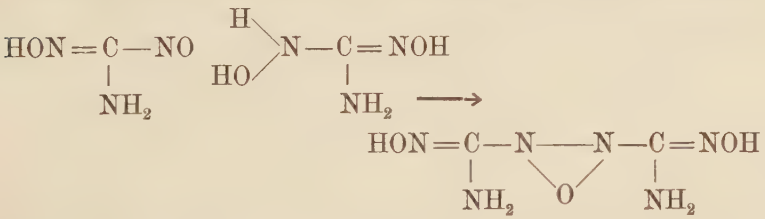
---

[1]) Bamberger, Ber. 27, 1550 (1894).

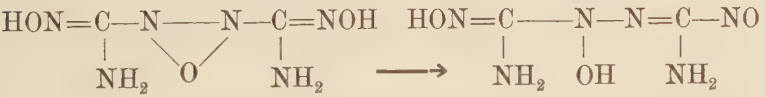
sich auf diesem Wege die Oxyazaurolsäure in die Azaurolsäure überführen und damit ein neuer Beweis für den engen Zusammenhang beider Verbindungen liefern.

Die Entstehungsweise der Oxyazaurolsäure erfuhr eine Klarstellung in anderem Sinne als oben angenommen, als es gelang, diesen Körper auf einem anderen Wege durch eine glatt verlaufende Synthese zu erhalten. Bringt man nämlich Dioxyguanidinbromhydrat mit amidomethylnitrosolsaurem Kali in wässeriger Lösung zusammen, so findet unter Austritt von Wasser die Bildung der Amidooxyazaurolsäure statt. Es ist wahrscheinlich, daß diese Kondensation in derselben Weise vor sich geht, wie sie Bamberger in der aromatischen Reihe für die Kombination von Nitrosobenzol und Phenylhydroxylamin gefunden hat. Ebenso wird dort das Azoxybenzol

resultiert, bildet sich auch in meinem Fall ein Azoxykörper,



der sich aber sofort in die stabilere Form der unsymmetrischen Oxyazaurolsäure umlagert,



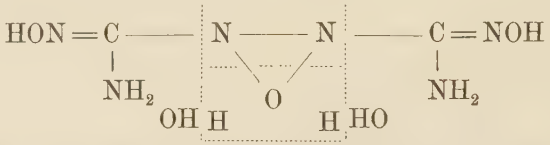
ein Vorgang, der der oben erwähnten Umwandlung des Azodicarbonamidoxims in Amidoazaurolsäure vollkommen entspricht.[1])

---

[1]) Vgl. H. Wieland, Ann. 353, 78 (1907).

Diese Synthese zeigt also, daß die bei der Einwirkung von Alkali auf Dioxyguanidin stattfindende Hauptreaktion, nämlich die Kondensation zweier Moleküle Dioxyguanidin, mit dem Auftreten der Oxyazaurolsäure direkt nichts zu tun hat, sondern daß die durch Spaltung des primär gebildeten Azokörpers entstehende Nitrosolsäure sich mit noch unverändertem Dioxyguanidin verbindet.

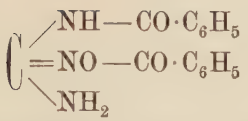
Die Oxyazaurolsäure liefert beim Kochen mit Wasser oder Alkali zwei Atome Stickgas pro Molekül, eine Zersetzung, die der der Azaurolsäure analog ist und ebenso wie dort den Schluß zuläßt, daß der Vorgang der Isomerisierung umkehrbar ist. Bei dem zurückgebildeten echten Azoxykörper ist der Zerfall folgendermaßen zu denken:



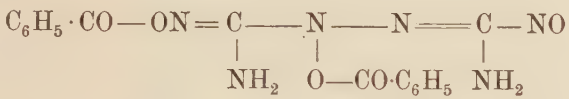
Der Oxyharnstoff, den man bei dieser Reaktion als Spaltungsprodukt erwarten könnte, wird zerstört.

Benzoylierung des Dioxyguanidins.

In der Annahme, daß der Benzoesäureester des Azodicarbonamidoxims beständiger sein könnte als die freie Substanz, wurde das Dioxyguanidin unter Zusatz von Natriumbicarbonat mit Benzoylchlorid behandelt. Hierbei geht die Bildung des Azokörpers so rasch vor sich, daß es selbst bei starker Kühlung nicht gelingt, das Dioxyguanidin selbst zu benzoylieren. Ebensowenig läßt sich aber ein Derivat des Azokörpers fassen, da die Gegenwart des Benzoylchlorids seinen Zerfall in Nitrosolsäure und Oxyguanidin außerordentlich beschleunigt. Das eine Produkt der Zerlegung, das Oxyguanidin, das bis jetzt dem Nachweis entgangen war, läßt sich als Dibenzoylderivat

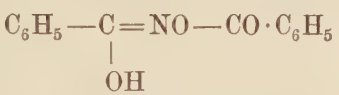


isolieren, während die Nitrosolsäure mit noch unverändertem Dioxyguanidin die oben angeführte Kondensation zur Oxyazaurolsäure eingeht, die ebenfalls als Dibenzoylderivat erhalten wird:



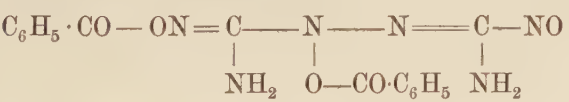
Verwendet man Soda als Alkalizusatz bei der Benzoylierung, so entsteht lediglich Oxyguanidin, da die Dibenzoyl-oxyazaurolsäure gegen Soda nicht beständig ist.

Als drittes Produkt der Benzoylierung wird Dibenzhydroxamsäure



erhalten. Ihre Entstehung ist so zu erklären, daß das Dioxyguanidin zum Teil vollständig gespalten und das dabei abgesprengte Hydroxylamin benzoyliert wird.

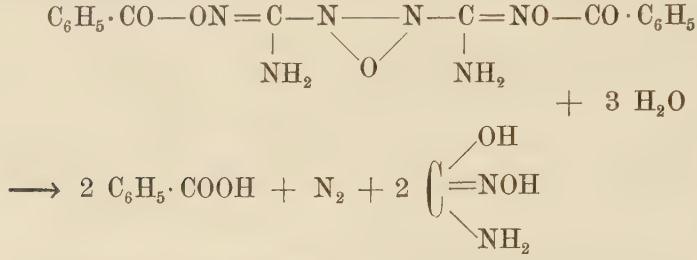
Dibenzoyl-amidooxyazaurolsäure.



Daß der durch Benzoylierung des Dioxyguanidins erhaltene Benzoylkörper in der Tat der Amido-oxyazaurolsäure angehört, ließ sich durch direkte Benzoylierung dieser Substanz zeigen: die auf beiden Wegen gewonnenen Benzoylderivate erwiesen sich als identisch.

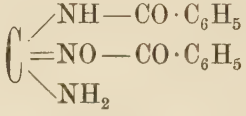
Charakteristisch für die Verbindung ist ihre Unbeständigkeit gegen Alkali. Mit verdünnter Natronlauge tritt schon in der Kälte unter Aufschäumen Spaltung in Stickstoff, Benzoesäure und Oxyharnstoff ein: Die Zersetzung des Benzoyl-

körpers verläuft also gerade so wie die der freien Oxyazaurolsäure, und ebenso wie dort ist auch hier anzunehmen, daß der Spaltung eine Verwandlung der Säure in den isomeren Azoxykörper vorhergeht. Die momentane und glatte Einwirkung des Alkalis spricht sogar dafür, daß der Benzoylkörper überhaupt sich von der echten Azoxyform ableitet:

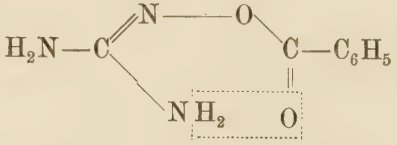


Der entwickelte Stickstoff wurde gemessen und entsprach der berechneten Menge.

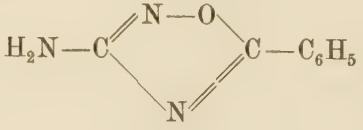
Dibenzoyloxyguanidin.



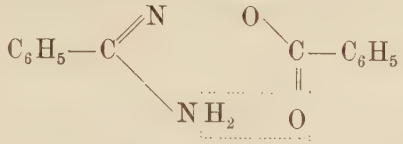
Die Versuche, aus dem Dibenzoylkörper das freie Oxyguanidin herauszuspalten, hatten keinen Erfolg, da sich mit Säuren und Alkalien immer nur eine Benzoylgruppe wegnehmen ließ, während der so entstehende Rest



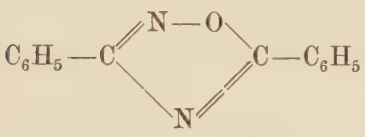
unter Wasserverlust in Phenylamidoazoxim



übergeht, eine Verbindung, die durch ihre große Beständigkeit ausgezeichnet ist. Diese Reaktion ist ein scharfer Beweis für die Konstitution des Dibenzoyloxyguanidins und entspricht vollständig der Bildung von Azoximen aus Benzoylamidoximen, die Tiemann[1]) entdeckt hat:



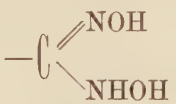
Benzoyl-benzamidoxim



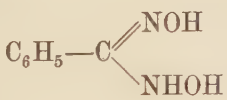
Dibenzazoxim.

II. Benzoxyamidoxim und Alkali.

Das Verhalten des Dioxyguanidins gegen Alkali, das auf der Anwesenheit der Oxyamidoximgruppe

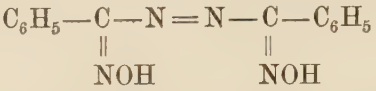


beruht, legte den Gedanken nahe, daß bei Körpern mit entsprechender Atomgruppierung eine gleiche Reaktionsfähigkeit zu erwarten sei. Der erste und bisher einzige Vertreter der Oxyamidoximklasse, das von Ley dargestellte Benzoxyamidoxim,[2])

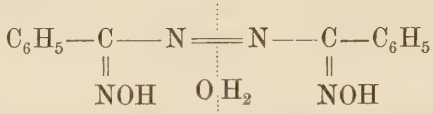


[1]) Ber. 17, 1694 (1884).
[2]) Ber. 31, 2127 (1898).

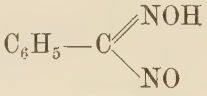
erwies sich nun in der Tat als eine Substanz von den erhofften Eigenschaften. Wie bei dem Dioxyguanidin findet auch hier bei Einwirkung von Alkali eine Kondensation zweier Moleküle statt, indem unter Wasseraustritt ein Azokörper



gebildet wird, der sich aber vom Azodicarbonamidoxim durch noch bedeutend erhöhte Unbeständigkeit unterscheidet. Mit großer Leichtigkeit tritt hier die Hydrolyse der Stickstoffdoppelbindung ein



wobei Benzamidoxim neben einem neuen Vertreter der Klasse der Nitrosolsäuren, der Benznitrosolsäure



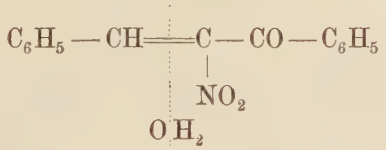
entsteht. Diese Spaltung geht so rasch vor sich, daß sich nicht, wie beim Azodicarbonamidoxim, eine Umlagerung in eine Azaurolsäure beobachten läßt. Als Endprodukt erhält man stets die Benznitrosolsäure, während es zur Gewinnung der Amidomethylnitrosolsäure subtiler Bedingungen bedurfte.

Die Färbung, die das Benzoxyamidoxim beim alkalisch machen erleidet, hat auch schon Ley beobachtet, indes ist seine Angabe, daß dabei Blaufärbung auftrete, nur bedingt richtig. Trägt man nämlich die Substanz in einen Überschuß von konzentrierter, etwa 20%iger Natronlauge ein, so erhält man eine intensiv rote Lösung, die ihre Farbe der Bildung des Azokörpers verdankt und einige Zeit beständig ist. Beim Erwärmen zersetzt sich der Azokörper zum Teil unter Verlust seines Azostickstoffs, zum Teil erleidet er die oben beschriebene Hydrolyse. Diese Spaltung tritt rasch und

glatt ein, wenn man die alkalische Lösung verdünnt: nach kurzer Zeit, oder bei schwachem Erwärmen sofort, schlägt der Ton in Blau über, die Farbe des gelösten Nitrosolsäuresalzes. Die Beständigkeit der Azoverbindung beruht also darauf, daß durch das starke Alkali die hydrolytische Dissoziation ihres Alkalisalzes vermindert wird. Wendet man sofort verdünntes Alkali an, so wird das vorübergehend gebildete Azosalz so rasch wieder zerlegt, daß die Lösung scheinbar momentan die blaue Farbe des benznitrosolsauren Salzes annimmt.

Am unbeständigsten erwies sich die primär gebildete Azoverbindung gegen Ammoniak, das eine glatte Überführung des Oxyamidoxims in Benznitrosolsäure und Benzamidoxim ermöglichte.

Die rapide Zerlegung der Azogruppe durch Ammoniak findet für die Kohlenstoffdoppelbindung eine Analogie in dem Verhalten des Benzalnitroacetophenons gegen spaltende Reagentien. Während fixes Alkali die Verbindung in der Kälte kaum angreift, wird sie durch Ammoniak sofort zerlegt in Benzaldehyd und α-Nitroacetophenon[1]):



Reaktionen der Benznitrosolsäure.

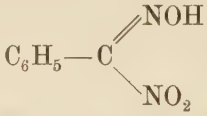
Als Grundlage für die Untersuchung der Nitrosolsäure diente die blaue Ammoniumsalzlösung, die man erhält, wenn man eine ätherische Lösung von Benzoxyamidoxim mit wässerigem Ammoniak schüttelt. An dieser Lösung sowohl, wie an dem Silbersalz, das aus ihr in schönen, blaustichig roten, relativ beständigen Kristallen isoliert wurde, konnte

[1]) H. Wieland, Ann. 328, 187 (1903).

das Verhalten der Säure studiert werden. Die Benznitrosolsäure ist infolge ihrer großen Unbeständigkeit in freiem Zustande nicht isolierbar; ihre smaragdgrüne Ätherlösung, die sich allerdings schon nach wenigen Stunden zersetzt, kann man erhalten, wenn man die Ammoniumsalz-Lösung mit Äther überschichtet und vorsichtig ansäuert. Die grüne Ätherlösung gibt mit Alkalien wieder die tiefblauen Salzlösungen.

Die Reduktion der Nitrosolsäure mit Schwefelwasserstoff liefert unter Überführung der Nitroso- in die Amidogruppe quantitativ Benzamidoxim:

Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkoholischer Lösung wurde eine blutrote Lösung erhalten, deren Färbung vielleicht von dem Salz der inzwischen von Wieland und Semper dargestellten Benznitrolsäure[1])



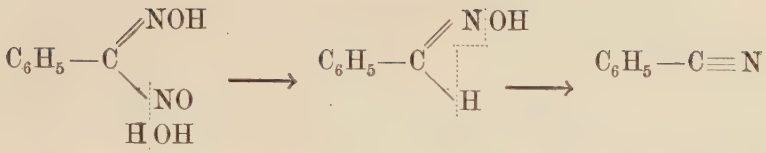
herrührte. Jedenfalls gelingt die Isolierung der Nitrolsäure auf diese Art nicht, indessen lassen sich ihre Spaltungsstücke, salpetrige Säure und Benzonitriloxyd,[2]) nachweisen.

Interessante Resultate gab die Zerlegung der blauen Ammoniumsalzlösung mit Säuren, bei der die Nitrosogruppe offenbar auf zweierlei Art abgespalten wird: Einmal deutet das Auftreten von Benzonitril und salpetriger Säure darauf hin, daß an der Nitrosogruppe eine Hydrolyse stattfindet, bei der neben salpetriger Säure vorübergehend syn-Benzaldoxim entsteht, das sofort unter Wasserverlust in Benzonitril übergeht:

---

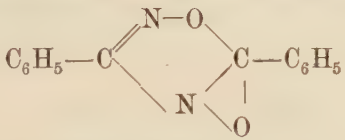
[1]) Ber. 39, 2522 (1906).

[2]) Werner und Buß, Ber. 27, 2195 (1894).

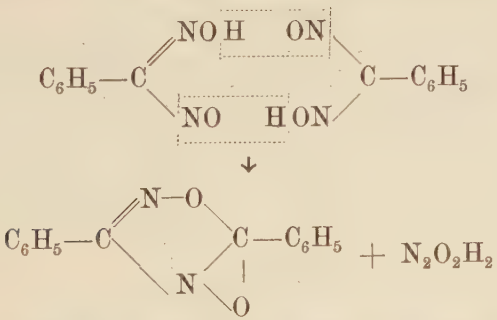


Eine ähnliche Spaltung erleidet das Silbersalz beim Erhitzen für sich oder mit Wasser; auch hier treten Benzonitril und salpetrige Säure auf, während das Silber metallisch abgeschieden wird.

Als Hauptprodukt bei der Einwirkung von Säuren auf die Ammoniumsalzlösung (bis zu 60 % der Theorie) erhält man jedoch ein dimolekulares Anhydrid der Benzhydroxamsäure, dem, wie weiter gezeigt wird, folgende Konstitution

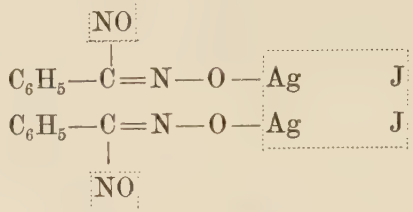


zukommt und das als Dibenzoxoazoxim bezeichnet werden soll. Seine Entstehung verdankt es einer Abspaltung der Nitrosogruppe, die von der vorigen verschieden verläuft. Sie ist so aufzufassen, daß zwei Moleküle Nitrosolsäure unter Austritt zweier NOH-Reste sich zum Ring zusammenfügen:



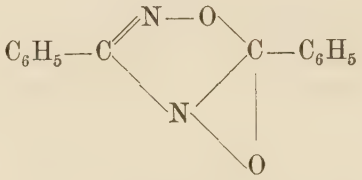
Die NOH-Gruppe in ihrer dimolekularen Form als untersalpetrige Säure nachzuweisen, ist nicht gelungen, was jedenfalls auf die gleichzeitige Anwesenheit von salpetriger Säure zurückzuführen ist.

Die Reaktionsfähigkeit der Nitrosogruppe findet auch in der Einwirkung von Jod auf das Silbersalz der Benznitrosolsäure ihren Ausdruck. Das NO verläßt quantitativ als Stickoxyd das Molekül, während sich in theoretischer Menge Diphenyl-glyoximperoxyd bildet:

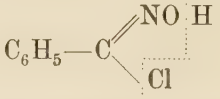


Dabei ist deutlich der Geruch nach Benzonitriloxyd wahrzunehmen, das schon von Werner[1]) als Zwischenprodukt bei der Darstellung des Peroxyds beobachtet wurde.

Dibenzoxoazoxim.



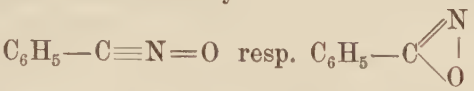
Auf die große Ähnlichkeit der Gruppen NO und NO_2 mit den Halogenen ist schon öfters aufmerksam gemacht worden. Sie äußert sich auch in der hier behandelten Reihe darin, daß gleich der Nitrosoverbindung, der Benznitrosolsäure, auch das entsprechende Chlorid, das Benzhydroximsäurechlorid,



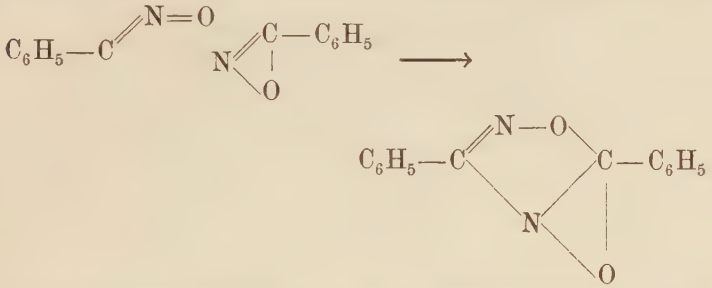
unter Abspaltung von Salzsäure das erwähnte Oxoazoxim zu bilden vermag. Dieser Vorgang erfolgt bei der Selbstzer-

[1]) Ber. 27, 2195 (1894).

setzung des Chlorids. Es ist wahrscheinlich, daß hier im ersten Stadium Benzonitriloxyd

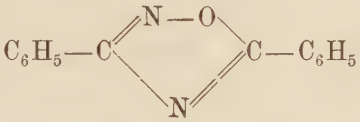


entsteht, das in einem wasserfreien Medium unter der Wirkung des Chlorwasserstoffs sich zum Oxoazoxim polymerisiert:

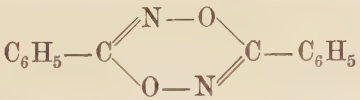


Diphenylglyoximperoxyd, zu dem die Polymerisation des Nitriloxyds normalerweise führt, ließ sich nicht nachweisen.

Die Leichtigkeit, mit der sich das Dibenzoxoazoxim zu dem schon bekannten Dibenzazoxim von Tiemann und Krüger[1])



reduzieren läßt, zeigt, daß beide Körper in naher Beziehung stehen. Nur über die Art der Bindung des Sauerstoffatoms, um das das Molekül des Oxoazoxims vermehrt ist, kann ein Zweifel aufkommen. Die zunächst liegende Struktur eines symmetrischen Sechsringes, eines Dioxdiazins,

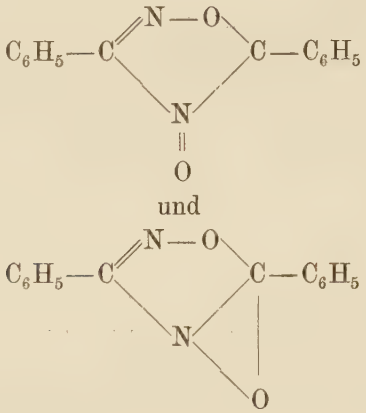


scheint bei der leichten Reduzierbarkeit weniger wahrscheinlich. Vielmehr wird die Annahme, daß ein Sauerstoffatom

[1]) Ber. 17, 1695 (1884).

eine besondere Stellung außerhalb des Ringes einnehme, noch bekräftigt durch die Erscheinung, daß das Oxoazoxim auch beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid Azoxim liefert, indem das Chlor, das vorübergehend den Sauerstoff ersetzt, vom Molekül abgestoßen wird.

Es bleibt daher die Wahl zwischen den beiden folgenden Formeln offen:



und

die wahrscheinlich der gleichen Verbindung entsprechen.

Überraschend ist die Basicität des Oxoazoxims, die, wenn sie auch nicht stark ausgeprägt ist, es doch in einen auffallenden Gegensatz zu dem isomeren Diphenylglyoximperoxyd rückt, das keine Spur basischer Eigenschaften zeigt. Mit zwei Molekülen Salzsäure vereinigt es sich in absolutem Äther zu einem Chlorhydrat, das durch Wasser sofort zerlegt wird. Wahrscheinlich ist, daß die Addition der Salzsäure am Sauerstoff stattfindet, denn auch mit Ferricyanwasserstoffsäure[1]) ließ sich ein kristallinischer Niederschlag erhalten, der offenbar ein Oxoniumsalz ist.

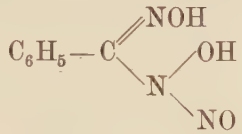
Die Beständigkeit des Oxoazoxims ist nicht so groß, wie man nach seiner ringförmigen Konstitution erwarten sollte. Schon bei längerem Aufbewahren zersetzt es sich allmählich unter Auftreten von Benzonitrilgeruch, und beim Erhitzen

[1]) v. Baeyer und Villiger, Ber. 34, 2687 (1901).

tritt diese Spaltung sofort ein, wobei sich außerdem noch Benzoësäure und salpetrige Säure nachweisen lassen. Dieselben Produkte werden mit alkoholischem Kali schon in der Kälte erhalten. Auch diese Beobachtungen sprechen gegen die Annahme eines symmetrischen Sechsrings.

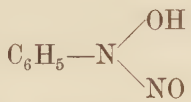
Nitroso-benzoxyamidoxim.

Als Nebenprodukt bei der Darstellung der Benznitrosolsäure wurde das weiße Ammoniumsalz einer Säure erhalten, die als Nitrosobenzoxyamidoxim



erkannt wurde. In freiem Zustande sehr zersetzlich, läßt sie sich als Ammoniumsalz isolieren und lange aufbewahren. Beim Kochen mit Wasser liefert das Salz unter Gasentwicklung Benzonitril, Benzonitriloxyd und salpetrige Säure. Mit Säuren wurden außer den eben genannten Spaltungsstücken noch Benzoësäure und Benzoxyamidoxim erhalten.

Entsprechend der Zersetzung des Nitroso-phenylhydroxylamins von Bamberger,[1])

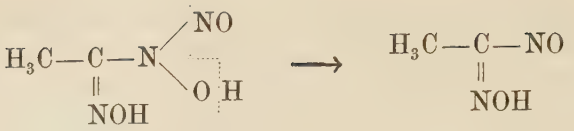


die unter Bildung von Nitrosobenzol verläuft, sollte man in meinem Falle das Auftreten von Benznitrosolsäure erwarten. Bei ihrer großen Empfindlichkeit gegen Säuren ist es indes nicht sonderbar, daß sie sofort weiterer Zersetzung anheimfällt. In der Äthylreihe dagegen ist es Wieland[2]) gelungen, bei der Spaltung des Nitroso-acetoxyamidoxims

---

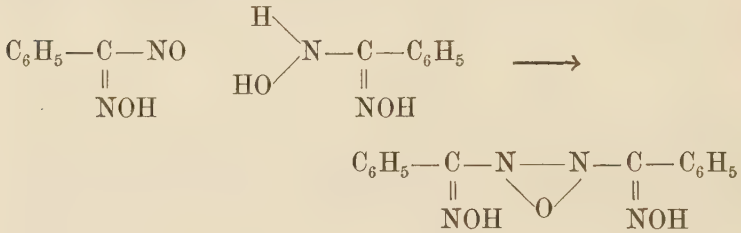
[1]) Ber. 27, 1554 (1894).

[2]) Ann. 353, 76 (1907).

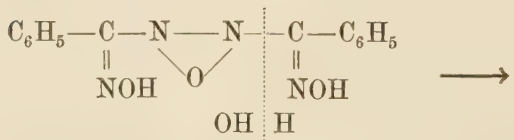


die Athylnitrosolsäure festzuhalten.

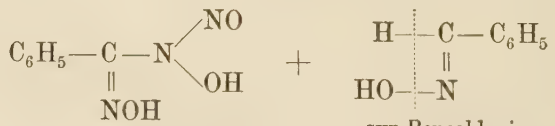
Der Entstehung des Nitroso-benzoxyamidoxims liegt die gleiche Reaktion zu Grunde, die zur Bildung des Azoxydicarbonamidoxims[1]) geführt hat. Auch hier tritt ein Nitrosokörper, die Benznitrosolsäure, mit einem Hydroxylaminderivat, dem Benzoxyamidoxim, zu einem Azoxykörper zusammen, der hier allerdings unbeständig ist:



Er erfährt sofort eine Zerlegung, bei der die Azoxygruppe an einen Rest gekettet bleibt und eine merkwürdige innere Verschiebung in die Nitrosohydroxylamingruppe erleidet[2]):



Azoxykörper



Nitroso-benzoxyamidoxim

syn-Benzaldoxim
resp. Benzonitril.

[1]) Siehe oben.

[2]) Vgl. H. Wieland, Ann. 353, 79 (1907).

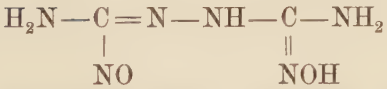
Beweisend für die Konstitution des Nitrosobenzoxyamidoxims ist die Synthese seines Ammoniumsalzes. Durch Einwirkung von Natriumnitrit auf Benzoxyamidoxim in saurer Lösung entsteht das Nitrosohydroxylamin,

eine Reaktion, die der Nitrosierung sekundärer Amine entspricht. Die so gebildete Säure zersetzt sich in freiem Zustande rasch, gibt jedoch mit Ammoniak sofort ein schwer lösliches Salz, das sich mit dem auf dem beschriebenen Wege erhaltenen als identisch erweist.

Experimenteller Teil.

I. Dioxyguanidin.

1. Amidoazaurolsäure.



Für die Darstellung dieser Verbindung ist die Konzentration und die Temperatur der Lösungen von größter Wichtigkeit. Nach der hier angegebenen Vorschrift wurden zwar wechselnde, aber doch befriedigende Ausbeuten erhalten.

Portionen von 3 g Dioxyguanidinbromhydrat[1]) werden in 10 ccm Wasser gelöst, in einer guten Kältemischung stark gekühlt und tropfenweise mit einer Lösung von 3 g Ätznatron

[1]) Darstellung siehe H. Wieland, Ber. 38, 1449 (1905).

in 8 ccm Wasser versetzt. Durch andauerndes Schütteln sorgt man für gute Mischung und verhindert ein Festfrieren des gesamten Kolbeninhalts. Die tief blutrote Lösung läßt man dann sechs Stunden im Kältegemisch und weiter 1—2 Stunden bei Zimmertemperatur stehen. Die Vollendung der Umlagerung des Azokörpers zeigt sich in der Aufhellung der Färbung zu Rotorange an, während die nebenher gebildete Oxyazaurolsäure zerstört ist. Eine geringe Trübung rührt von Hydrazodicarbonamid her. Man säuert die schwach nach Ammoniak riechende Flüssigkeit durch tropfenweisen Zusatz der berechneten Menge 60%iger Essigsäure (6 ccm) unter starker Kühlung an. Bei richtigem Arbeiten scheidet sich gegen Ende des Zutropfens unter Gelbwerden der Lösung die Azaurolsäure als feines, gelbes Kristallmehl ab, das nach einviertelstündigem Stehen im Kältegemisch abgesaugt und mit Eiswasser gewaschen wird. Die Ausbeute beträgt 0,3—0,5 g, also 24—40% der Theorie. Einmal wurden 0,65 g = 50% der Theorie erhalten.

Zur Reinigung wird die Säure aus heißem Wasser umkristallisiert, wobei zu langes Kochen zu vermeiden ist. Bei langsamem Erkalten erscheint sie in schönen, orangeroten, mehrere Centimeter langen Nadeln mit bläulichem Oberflächenschimmer, die bei längerer Aufbewahrung im Vakuumexsikkator strohgelb werden. Sie zersetzt sich explosionsartig bei 184°. In kaltem Wasser ist sie schwer, in heißem leicht mit der Farbe des Eisenchlorids löslich, in heißem Alkohol schwer, in den übrigen organischen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich.

0,2150 g	Substanz:	0,1334 g CO_2, 0,0765 g H_2O
0,1500 g	„	0,0911 g CO_2, 0,0565 g H_2O
0,0869 g	„	45,6 ccm N (16,3°, 713 mm)

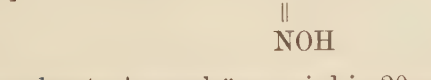
$C_2H_6O_2N_6$.	Ber.:	C 16,44	H 4,11	N 57,53
	Gef.:	C 16,93	H 3,98	N 57,25
		C 16,56	H 4,21.	

Mineralsäuren lösen die Azaurolsäure mit rotoranger, Alkalien und Ammoniak mit dunkelorangeroter Farbe; durch Natriumacetat wird sie wieder aus der sauren, durch Essigsäure aus der alkalischen Lösung ausgefällt. Die ammoniakalische Lösung läßt beim Stehen an der Luft, in dem Maße wie das Ammoniak verdunstet, die freie Säure in breiten Tafeln auskristallisieren. Eisenchlorid gibt in wässeriger Lösung eine rotbraune Farbreaktion. Mit schwach ammoniakalischer Silberlösung fällt ein ziegelrotes Silbersalz, das in verdünntem Ammoniak und Salpetersäure schwer löslich ist, mit Kupferacetat ein dunkelrotbraunes Salz, das sich nicht in Ammoniak und Essigsäure, leicht in Salzsäure löst. Die wässerige Lösung der Azaurolsäure scheidet aus angesäuerter Jodkaliumlösung nach kurzer Zeit Jod aus. Fehling'sche Lösung wird nicht reduziert.

Bei längerem Kochen mit Wasser wird die Säure unter Stickstoffentwicklung zersetzt. 0,2 g wurden im Kohlensäurestrom unter Rückflußkühlung zwei Stunden gekocht und das entwickelte Gas, das als Stickstoff nachgewiesen wurde, im Azotometer aufgefangen. Die Messung ergab 40 ccm, also ca. 21 % Stickstoff, während sich für zwei Atome 19,2 % berechnen. Die Lauge, die selbst bei langem Kochen nicht farblos wird, wurde im Vakuum eingedunstet, doch ließen sich im Rückstand keinerlei Spaltungsprodukte, etwa Formamidoxim und Oxyharnstoff, nachweisen.

Reduktion der Azaurolsäure.

Hydrazodicarbonamid-monoxim.



1 g fein gepulverte Azaurolsäure wird in 30 ccm Wasser suspendiert und ein langsamer Strom Schwefelwasserstoff eingeleitet. Nach 3—4 Stunden hat sich unter Schwefelabscheidung alles gelöst, während die Lösung einen schwach

gelben Ton beibehält. (Dabei werden 0,37 g Schwefel ausgeschieden, berechnet sind für den Verbrauch von zwei Molekülen Schwefelwasserstoff, entsprechend der Reduktion von NO zu NH_2, 0,44 g.) Man erhitzt zum Kochen, filtriert, kocht den Schwefel mit wenig Wasser aus und dampft bei 30—40° im Vakuum ein. Um Oxydation zu vermeiden, läßt man durch die Kapillare Wasserstoff eintreten. Der feste Rückstand wird aus wenig Wasser oder verdünntem Alkohol umkristallisiert, eventuell unter Zusatz von wenig Tierkohle, und erscheint in farblosen, glänzenden Nadeln, die sich bei 220° zu einem orangefarbenen Schaum zersetzen, nachdem schon von ca. 200° ab Gelbfärbung eingetreten ist. In der Mutterlauge wurde Ammoniak nachgewiesen. Sollte das Rohprodukt stark gefärbt sein, so entfärbt man wieder durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die Lösung. Die Ausbeute ist quantitativ.

0,1265 g	Substanz:	0,0843 g CO_2	0,0545 g H_2O
0,1237 g	„	0,0836 g CO_2	0,0570 g H_2O
0,1413 g	„	0,0937 g CO_2	0,0679 g H_2O
0,1094 g	„	51,8 ccm N (12°, 714 mm)	

$C_2H_7O_2N_5$	Ber.:	C 18,05	H 5,26	N 52,63
	Gef.:	C 18,18	H 4,82	N 52,76
		C 18,43	H 5,15	
		C 18,08	H 5,38.	

Die Substanz ist, wie die Azaurolsäure, in Alkohol schwer, in den übrigen organischen Lösungsmitteln unlöslich, ziemlich leicht in kaltem, spielend in heißem Wasser. Sie löst sich in Säuren und Alkalien. Eisenchlorid liefert eine tiefrote Färbung. Ammoniakalische Silberlösung gibt ein farbloses, gelatinöses Silbersalz, das sich in überschüssigem Ammoniak löst. Nach längerem Stehen tritt Reduktion unter Schwärzung ein. Das Pikrat der Base ist wasserlöslich.

Die Oxydation mit Bichromat in schwefelsaurer Lösung unter Kühlung führt zu einer Orangefärbung, die sich schnell zu Braunrot vertieft, während sich unter Stickstoffentwick-

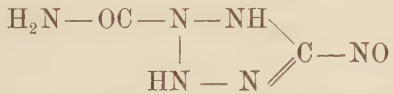
lung ein amorpher, dunkler Körper ausscheidet, der aber chromhaltig ist. Auch in alkalischer Lösung wird die Base zu dem orangeroten Azokörper oxydiert, der aber sogleich unter Gasentwicklung zerfällt. Diese Oxydation läßt sich bei Anwendung von Salpetersäure bequem zum Nachweis der Base benutzen. Man löst eine kleine Probe davon in Wasser, gibt zwei Tropfen Salpetersäure zu und erwärmt auf dem Wasserbad. Nach kurzer Zeit tritt eine tiefgelbe Färbung ein, die bald unter Gasentwicklung verschwindet. Dieser leichte Übergang in die Azoverbindung unterscheidet meine Amidoximbase scharf vom verwandten Hydrazodicarbonamid,[1])

$$H_2N—CO—NH—NH—CO—NH_2$$

das viel schwieriger oxydiert wird. Gegen Mineralsäuren ist die Substanz äußerst beständig. Beim Kochen mit konzentrierter Salzsäure konnte kein Hydroxylamin abgespalten und so Hydrazodicarbonamid erhalten werden.

Hydrazodicarbonamid-monoxim und salpetrige Säure.

C-Nitroso-dihydrotetrazol-N-carbonamid.



0,5 g Hydrazodicarbonamid-monoxim werden in 15 ccm Wasser und einigen Tropfen verdünnter Salzsäure gelöst und unter starker Kühlung 0,4 g Natriumnitrit (etwas über 1½ Mol.) tropfenweise zugesetzt. Sofort tritt Gelbfärbung ein, und bald scheidet sich ein gelber, fein verteilter Körper ab, der allmählich orange- und zuletzt tiefrot wird. Nach drei Stunden wird filtriert und mit Wasser gewaschen. Man erhält so 0,4 g eines feinpulverigen, leuchtend tiefroten Körpers, der bei mäßig raschem Erhitzen bei ca. 182° mit großer Gewalt explodiert, so daß einmal der Schmelzpunktskolben zertrümmert wurde. Bei sehr langsamem Erhitzen tritt von

[1]) Thiele, Ann. d. Chem. 271, 129.

180° an Zersetzung unter Hellerfärbung ein. Bei seiner Unlöslichkeit in allen Lösungsmitteln und leichten Zersetzlichkeit konnte der Körper nicht weiter gereinigt werden, so daß die Analysen nicht genau auf das erwartete Tetrazol stimmten. Vermutlich war die Substanz durch geringe Mengen des Azokörpers

$$H_2N—CO—N=N—\underset{\underset{NOH}{\|}}{C}—NH_2$$

verunreinigt. Die Analysen wurden mit drei reduzierten Kupferspiralen ausgeführt.

0,0753 g	Substanz:	0,0488 g CO_2	0,0231 g H_2O	
0,1099 g	„	0,0703 g CO_2	0,0362 g H_2O	
0,0873 g	„	45,9 ccm N (15,5°, 715 mm)		
0,0829 g	„	42,2 ccm N (15,6°, 727 mm)		
$C_2H_4O_2N_6$	Ber.:	C 16,67	H 2,78	N 58,33
	Gef.:	C 17,68	H 3,43	N 57,74
	„	C 17,40	H 3,68	N 56,45.

(Für den Azokörper berechnen sich:
C 18,32 H 3,82 N 53,43.)

Die Verbindung explodiert auch beim Schlag. Alkali löst sie mit tiefroter Farbe, ebenso Ammoniak. Aus der ammoniakalischen Lösung fällt Silbernitrat ein dunkelrotes Silbersalz. Beim Kochen mit Wasser zersetzt sich das Tetrazol allmählich unter Gasentwicklung. Rasch tritt diese Zersetzung mit Säuren ein, wobei bis auf einen geringen Rückstand Lösung mit honiggelber Farbe erfolgt, während Ammoniak, Stickoxyde und Stickstoff abgespalten werden. Die Messung des Stickstoffs ergab, daß pro Molekül ein Atom Gas entbunden wird.

0,1 g Substanz: 8,3 ccm N (19°, 719 mm)

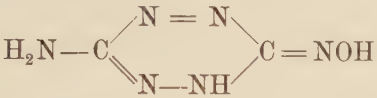
$C_2H_4O_2N_6$	Ber.:	9,72 N
	Gef.:	9,05 N.

Wurde das Tetrazol mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, so kristallisiert aus der gelben Lösung ein gelbes

Sulfat einer Base aus, deren genauere Untersuchung durch Substanzmangel verhindert wurde.

Amidoazaurolsäure und Salzsäure.

Isonitroso-amido-dihydrotetrazin.



1 g Azaurolsäure wird mit einem Gemisch von 10 ccm Wasser und 10 ccm konzentrierter Salzsäure übergossen und erwärmt. Dabei tritt Lösung mit tieforanger Farbe ein, die sich weiter vertieft und schließlich in dunkelgrün übergeht. Zugleich findet eine starke Entwicklung von Stickstoff und Kohlensäure statt. Man kocht nun weiter, bis die Farbe der Lösung gelb geworden ist, wobei sich noch während des Erhitzens ein gelbrotes Kristallmehl auszuscheiden beginnt; dann läßt man erkalten und zur Vollendung der Kristallisation etwa zwölf Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen, saugt ab, wäscht mit Wasser und erhält so das Chlorhydrat der Tetrazinbase in nahezu reiner Form. Die Ausbeute beträgt 0,3 g. Das Chlorhydrat ist beim Erhitzen sehr beständig; sein Zersetzungspunkt liegt höher als 380°. Da es sich nur aus viel Wasser schlecht umkristallisieren läßt, wurde auf eine weitere Reinigung verzichtet.

0,0843 g Substanz: 38,8 ccm N (16,8°, 718 mm)
0,1490 g „ 0,1286 g Ag Cl

$C_2H_4ON_6 \cdot HCl$. Ber.: N 51,06 Cl 21,58
Gef.: N 50,45 Cl 21,34.

(Zwei Stickstoffbestimmungen mit weniger reiner Substanz gaben 49,81 und 49,42% Stickstoff.)

Die Suspension des Chlorhydrats in Essigsäure liefert mit Eisenchlorid eine Rotfärbung. In Alkalien und Ammoniak löst es sich mit gelber Farbe und fällt mit Salzsäure wieder aus.

Das Silbersalz des Tetrazins wird erhalten, wenn man das Chlorhydrat in Ammoniak löst, wenn nötig, filtriert und tropfenweise mit verdünnter Silbernitratlösung versetzt. Es fällt als flockiger, voluminöser, roter Niederschlag, der nach dem Trocknen dunkelrot erscheint und nicht explosiv ist. Sowohl in Ammoniak wie in Salpetersäure ist es unlöslich.

Die Analyse des Silbersalzes bestätigt die Zusammensetzung des Tetrazins und seine durch die Formel verlangte Monobasizität.

0,1371 g Substanz: 0,0821 g Ag Cl

$C_2H_3ON_6Ag$. Ber.: Ag 45,96

Gef.: Ag 45,08.

Von den Nebenprodukten, die sich bei der Einwirkung von Salzsäure auf die Azaurolsäure bilden, habe ich den Stickstoff und die Kohlensäure quantitativ bestimmt. Zur Messung des Stickstoffs wurden 0,3 g Azaurolsäure in einer Kohlensäureatmosphäre mit Salzsäure gekocht und das entwickelte Gas im Azotometer aufgefangen. Dem Gas war, wie die Färbung von Jodkaliumpapier zeigte, etwas Stickoxyd beigemengt.

0,3 g Substanz: 23,0 ccm N (14°, 719 mm)

Gef.: 8,5% N.

Zum Nachweis der Kohlensäure wurde die Azaurolsäure unter Rückflußkühlung mit Salzsäure gekocht und das Gas, durch Wasserstoff übergetrieben, in einer Volhardschen Vorlage mit Barytwasser aufgefangen. Das Bariumcarbonat wurde gewogen.

1 g Substanz: 0,5 g Ba CO_3. Gef.: C 3,0%.

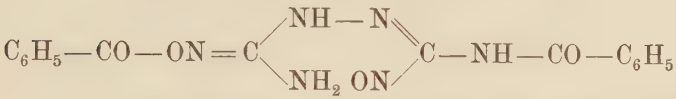
Es sind also 3,0% Kohlenstoff in Form von Kohlensäure ausgetreten.

Die entwickelten Mengen Stickstoff und Kohlensäure entsprechen einem Totalzerfall von ca. 40% der Azaurolsäure.

Von anderen Spaltungsprodukten ließen sich in der Mutterlauge des Tetrazins Ammoniak und Hydroxylamin

nachweisen, während für die Gegenwart von Hydrazin kein Anhaltspunkt gefunden wurde.[1]) Über ein gelbes wasserlösliches Salz ließ sich kein Aufschluß erlangen.

Dibenzoyl-amidoazaurolsäure.



Bevor die Methode zur Isolierung der freien Amidoazaurolsäure gefunden war, hatte ich die Säure in Form ihres Dibenzoylderivates gewonnen, das auf folgende Weise dargestellt wurde.

2,5 g Dioxyguanidinbromhydrat wurden in Wasser gelöst, im Kältegemisch tropfenweise mit einer Lösung von 2,5 g Ätznatron in Wasser versetzt und über Nacht stehen gelassen. Die rote Lösung wurde, nachdem sie filtriert war, unter fortwährender Kühlung mit portionenweise zugegebenem Benzoylchlorid geschüttelt, bis fast vollständige Entfärbung eingetreten war. Der in schön gelben Flocken abgeschiedene Benzoylkörper wurde mehrere Stunden mit reinem Wasser bis zum völligen Festwerden stehen gelassen, abfiltriert, und mit Wasser gewaschen. Da er sich nicht umkristallisieren ließ, wurde er zur Reinigung mit Äther zerrieben und mit Alkohol und Aceton ausgekocht. Er zersetzte sich dann bei 240—241°. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug 1,3 g.

0,1245 g	Substanz:	0,2529 g CO_2	0,0412 g H_2O
0,1206 g	„	25,1 ccm N (14,2°, 725 mm)	
0,1068 g	„	22,2 ccm N (14,9°, 706 mm)	

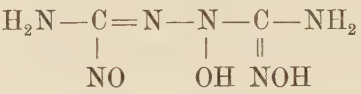
$C_{16}H_{14}N_6O_4$.	Ber.:	C 54,24	H 3,95	N 23,73
	Gef.:	C 55,40	H 3,70	N 23,32
				N 22,60.

[1]) Vgl. dagegen das Auftreten von Hydrazin bei der Spaltung der Äthylazaurolsäure. H. Wieland, Ann. 353, 71 (1907).

Zur Bestätigung dieses Befunds wurde die freie Amidoazaurolsäure in Alkali gelöst und ebenso mit Benzoylchlorid behandelt. Das Reaktionsprodukt erwies sich durch Verhalten und Mischprobe mit dem vorigen identisch.

2. Amidooxyazaurolsäure.

(Azoxydicarbonamidoxim.)



Dieser Körper wurde meist nach der von Wieland beschriebenen Methode[1]) durch Einwirkung von Alkali auf Dioxyguanidin dargestellt, die nur insofern etwas modifiziert wurde, als statt der verdünnten Salpetersäure zum Ausscheiden des Körpers 50 %ige Essigsäure verwendet wurde. Die so gewonnene Substanz wurde ohne weitere Reinigung durch Umkristallisieren direkt zu Reaktionen benutzt. Die im folgenden beschriebene Synthese eignet sich, obwohl sie glatt verläuft, wegen der schwierigen Beschaffung des nitrosolsauren Kaliums weniger zur Darstellung; sie ist nur zur Aufklärung der Entstehungsweise der Oxyazaurolsäure von Wichtigkeit.

Synthese.

1 g amidomethylnitrosolsaures Kalium[2]) wird in Wasser gelöst und im Kältegemisch mit einer Lösung von 1,4 g Dioxyguanidinbromhydrat im Wasser versetzt. Sogleich scheidet sich das Reaktionsprodukt als orangerotes Pulver ab, das nach dem Waschen mit Eiswasser und Trocknen sich bei 88° unter schwacher Verpuffung zersetzt. Es zeigt alle Eigenschaften der Oxyazaurolsäure und wurde zur genaueren Identifizierung noch in das charakteristische Benzoylderivat übergeführt, auf das ich im folgenden noch zurückkomme.

[1]) Ber. 38, 1452 (1905).
[2]) Ber. 38, 1456 (1905).

Von den Eigenschaften der Oxyazaurolsäure wurden noch das Verhalten gegen Wasser und Alkali, sowie besonders die Reduktion, genauer untersucht.

Die Zersetzung der Substanz mit kochendem Wasser wurde in einer Kohlensäureatmosphäre ausgeführt. Das im Azotometer aufgefangene Gas erwies sich als Stickstoff, dessen Menge, wie eine rohe Messung ergab, etwa 12% der angewandten Substanz betrug.

Die Spaltung mit Natronlauge wurde in derselben Weise vorgenommen und unterscheidet sich in ihrem Resultat insofern von der vorigen, als die gefundene Stickstoffmenge quantitativ der Abspaltung von 2 Atomen Stickstoff entspricht.

0,1 g Substanz: 15,8 ccm N (16°, 710 mm)

Berechnet für zwei Atome Stickstoff: 17,28% N
Gef.: 17,2% N.

Reduktion der Amido-oxyazaurolsäure.

Hydrazodicarbonamid-monoxim.

$$H_2N—CO—NH—NH—\underset{\underset{NOH}{\|}}{C}—NH_2$$

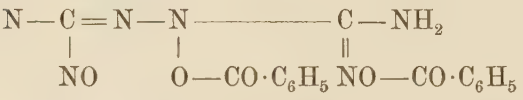
Die Reduktion wird in derselben Weise ausgeführt wie bei der Azaurolsäure. In die wässerige Suspension der Oxyazaurolsäure wird ein Schwefelwasserstoffstrom bis zum Verschwinden des Ausgangsmaterials eingeleitet. Nach kurzem Aufkochen filtriert man von dem ausgeschiedenen Schwefel ab und dampft im Vakuum ein. Der Rückstand wird aus Wasser umkristallisiert und erweist sich als identisch mit Hydrazodicarbonamid-monoxim, dem Reduktionsprodukt der Amidoazaurolsäure. Er zeigt dieselben Eigenschaften, besonders die charakteristische Oxydationsreaktion mit Salpetersäure. Der Schmelzpunkt der reinen Substanz sowohl wie der der Mischprobe liegt scharf bei 220°.

Reduktion der Oxyazaurolsäure zur Azaurolsäure.

0,2 g Oxyazaurolsäure wurden in der berechneten Menge (0,1 g) Atznatron gelöst und im Kältegemisch mit einem geringen Überschuß von Natriumamalgam (1,6 g 3,6 % Amalgam) portionenweise versetzt, vom Quecksilber getrennt und mit 50 % Essigsäure angesäuert. Es fiel Amidoazaurolsäure aus, die nach zweimaligem Umkristallisieren aus Wasser sich bei 178° zersetzte. Durch eine Mischprobe, die ebenfalls bei 178° schmolz, sowie durch die Bildung des Tetrazin-chlorhydrats beim Kochen mit Salzsäure wurde die Identität sichergestellt.

3. Die Benzoylierung des Dioxyguanidins.

Dibenzoyl-amidooxyazaurolsäure.



5 g Dioxyguanidinbromhydrat werden in 25 ccm Wasser gelöst und mit 8 g feingepulvertem Natriumbicarbonat versetzt, wobei sich die Flüssigkeit schwach gelb färbt. Unter fortwährendem Schütteln werden nun 6 g Benzoylchlorid in kleinen Portionen zugegeben, die sofort eine Rotfärbung hervorrufen, während sich ein schmieriger, hochgelber Körper abscheidet, den man so lange schüttelt, bis er eine festere Beschaffenheit angenommen hat. Die Lauge wird abgegossen und zur Gewinnung des Dibenzoyloxyguanidins zurückgestellt. Den harzigen Niederschlag läßt man 1—2 Tage mit bicarbonathaltigem Wasser stehen, filtriert ihn dann ab, trocknet im Vakuum und zerreibt ihn mit Äther. Die zähe Substanz wird dadurch pulverig, indem sich alle Verunreinigungen lösen, darunter auch viel Dibenzoyloxyguanidin, das jedoch in kleiner Menge hartnäckig zurückgehalten wird. Da ein Umkristallisieren des Präparates wegen seiner Schwerlöslichkeit in allen Lösungsmitteln und leichten Zersetzlichkeit in

der Wärme nicht möglich war, stieß ich bei der Reinigung auf Schwierigkeiten, bis sich endlich durch öfteres Schütteln mit je 200 ccm Aceton auf dem Schüttelapparat die Substanz in ziemlich reinem Zustande erhalten ließ, allerdings stark auf Kosten der Ausbeute. Ihre Reinheit wurde daran erkannt, daß sie sich in verdünnter Natronlauge, in der das Oxyguanidin unlöslich ist, ohne Rückstand löste. Sie bildet dann ein leuchtend gelbes Pulver, das beim Reiben stark elektrisch wird und sich stürmisch bei 155° zersetzt.

0,1085 g Substanz; 0,2061 g CO_2 0,0403 g H_2O
0,1221 g „ 0,2357 g CO_2 0,0450 g H_2O
0,1135 g „ 23,4 ccm N (17°, 722 mm)
0,1073 g „ 22,5 ccm N (20,3°, 719 mm)

$C_{16}H_{14}O_5N_6$. Ber.: C 51,89 H 3,78 N 22,70
Gef.: C 51,81 H 4,15 N 22,71
C 52,20 H 4,09 N 22,63.

Zum Vergleich wurde reine Amidooxyazaurolsäure unter Bicarbonatzusatz benzoyliert, wobei ein Präparat erhalten wurde, das sich durch Eigenschaften und Zersetzungspunkt als identisch erwies.

Bei längerem Kochen mit Alkohol geht die Substanz unter Entwicklung von Aldehyd und Benzoesäureester allmählich in Lösung. Der Rückstand, der nach dem Eindunsten des Alkohols blieb, erwies sich als Benzoesäure. Andere Lösungsmittel lösen gleichfalls unter Zersetzung.

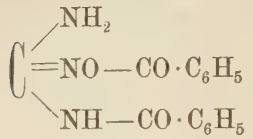
Mit verdünnter Natronlauge tritt schon in der Kälte klare Lösung unter kräftiger Stickstoffentwicklung ein. Das Gas wurde in einer Kohlensäureatmosphäre entwickelt und gemessen.

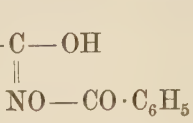
0,2592 g Substanz: 16,9 ccm N (15°, 714,5 mm)
Berechnet für zwei Atome: N 7,57 %
Gef.: N 7,17 %.

In der alkalischen Lauge wurde die abgespaltene Benzoesäure nachgewiesen, sowie die Anwesenheit einer Substanz

festgestellt, die mit Eisenchlorid eine starke Farbreaktion gab und vermutlich Oxyharnstoff war.

Dibenzoyl-oxyguanidin und Dibenzhydroxamsäure.





Zur Gewinnung dieser Körper wird die von der Dibenzoyloxyazaurolsäure abgegossene Lauge weiter mit Benzoylchlorid behandelt, bis sich aus der fast farblos werdenden Lösung nichts mehr ausscheidet. Mit den so erhaltenen, kristallisierten Produkten vereinigt man den Rückstand der Ätherextrakte, die man von der Reinigung der Dibenzoyloxyazaurolsäure zurück behalten hat. Beim Zerreiben mit verdünnter Sodalösung wird die Dibenzhydroxamsäure gelöst, die nach dem Abfiltrieren von dem zurückbleibenden Dibenzoyl-oxyguanidin durch Ansäuern gewonnen wird. Nach einmaligem Umkristallisieren aus Alkohol ist sie rein und schmilzt bei 158° unter schwacher Zersetzung.

0,1318 g Substanz: 0,3368 g CO_2 0,051 g H_2O
0,1324 g „ 6,7 ccm N (12,5, 729 mm)
$C_{14}H_{11}O_3N$. Ber.: C 69,71 H 4,56 N 5,81
Gef.: C 69,70 H 4,30 N 5,78.

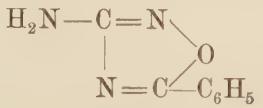
Die Säure zeigt alle in der Literatur angegebenen Eigenschaften, besonders auch die Bildung von Diphenylharnstoff beim Behandeln mit Alkali.

Das wegen seiner Unlöslichkeit in Soda zurückbleibende Dibenzoyloxyguanidin wird aus Alkohol umkristallisiert und erscheint in farblosen, glänzenden Nadeln, die sich bei 162—163° zersetzen.

0,1532 g Substanz: 0,3574 g CO_2 0,0631 g H_2O
0,1422 g „ 18,8 ccm N (12,5°, 718 mm)
$C_{15}H_{13}O_3N_3$. Ber.: C 63,60 H 4,59 N 14,84
Gef.: C 63,62 H 4,57 N 14,78.

Der Körper ist in Wasser vollkommen unlöslich, in Äther sehr schwer, in heißem Alkohol und Benzol mäßig leicht, ebenso in kaltem Aceton, Eisessig und Pyridin. Schon bei kurzem Erwärmen in verdünnter Natronlauge wird Benzoesäure abgespalten, und es entsteht das auch in heißem Alkali unveränderliche

Phenyl-amido-azoxim.

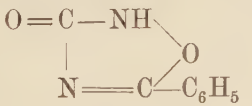


Die Substanz wird aus Benzol umkristallisiert und bildet farblose Nadeln, die bei 164° ohne Zersetzung schmelzen.

0,1100 g Substanz: 0,2417 g CO_2 0,0412 g H_2O
0,0939 g „ 22,7 ccm N (20,8°, 721,5 mm)

$C_8H_7ON_3$. Ber.: C 59,63 H 4,34 N 26,09
Gef.: C 59,92 H 4,16 N 26,12.

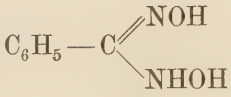
Man kann diese Verbindung auch erhalten, wenn man das Dibenzoyl-oxyguanidin mit Säuren kocht. In Äther ist sie leicht löslich, ebenso in der Wärme in anderen Lösungsmitteln außer in Gasolin. Besonders charakteristisch ist ihre große Beständigkeit. Sie löst sich unverändert in konzentrierter Schwefelsäure und läßt sich sublimieren. Mit alkalischer Permanganatlösung kann sie eine Stunde lang ohne Veränderung gekocht werden. Die Lösung des Azoxims in verdünntem Alkohol liefert mit Silbernitrat ein Silbersalz, das sich bei 210° unter Bräunung zersetzt. Mit salpetriger Säure, die das entsprechende Harnstoffderivat



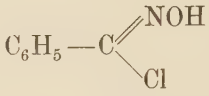
erzeugen sollte, reagiert die Verbindung äußerst träge.

II. Benzoxyamidoxim.

1. Darstellung des Benzoxyamidoxims.



Zur Gewinnung des als Ausgangsmaterial dienenden Benzoxyamidoxims wurde zunächst das Benzhydroximsäurechlorid

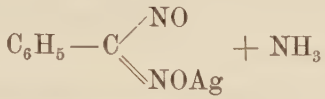


nach der Vorschrift von Werner und Buß[1]) durch Einleiten von trockenem Chlor in die gut gekühlte Lösung von Benzaldoxim in Chloroform dargestellt. Statt das Chloroform im Exsikkator abzudunsten, was wegen des stets eintretenden Spritzens und der langen Dauer (zwei Tage) unbequem ist, destillierte ich es mit Kapillare im Vakuum bei 30° ab, worauf sich das Chlorid sofort in derben Kristallen ausschied, die von dem anhaftenden Öl durch Absaugen befreit und auf Ton abgepreßt wurden. Aus 50 g Benzaldoxim erhielt ich so 32—34 g Ausbeute. Das Chlorid wurde nach Ley[2]) mit freiem Hydroxylamin in Reaktion gebracht. Der Rückstand, der nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels bleibt, wurde nicht, wie Ley angibt, in Wasser aufgenommen und ausgeäthert, sondern durch Zerreiben mit wenig Wasser von anorganischem Salz befreit. Das in Wasser schwer lösliche Benzoxyamidoxim bleibt in fast reinem Zustande zurück und wurde in dieser Form verwendet. Die Ausbeute betrug über 50% vom angewandten Benzaldoxim.

[1]) Ber. 27, 2197 (1894).
[2]) Ber. 31, 2197 (1898).

2. Benznitrosolsäure.

Silbersalz der Benznitrosolsäure.



5 g Benzoxyamidoxim werden in Äther gelöst und 20 ccm einer 8%, chlorfreien, wässerigen Ammoniaklösung zugegeben. Einen Augenblick läßt sich beim Eingießen des Ammoniaks ein roter Streifen beobachten, der von dem zuerst entstandenen Azokörper herrührt, sofort aber nimmt die wässerige Lösung die blaue Farbe des Nitrosolsäuresalzes an. Man schüttelt zur Vollendung der Umsetzung eine halbe Stunde an der Maschine, trennt den Äther, der jetzt das andere Spaltungsprodukt des Azokörpers, das Benzamidoxim, enthält, von der dunkelblauen Lösung und äthert noch zweimal aus. Um den gelösten Äther wegzunehmen, bringt man die Flüssigkeit in ein mit Kapillare versehenes Kölbchen und evakuiert etwa eine Viertelstunde lang bei gewöhnlicher Temperatur, wobei sich auch ein Teil des Ammoniaks verflüchtigt. Man verdünnt nun die Lösung auf das fünffache Volum, kühlt auf 0° ab und setzt tropfenweise unter Umschwenken verdünnte Silbernitratlösung zu. Die zuerst auftretende gelbe Fällung, vermutlich kristallammoniakfreies Salz, löst sich sofort wieder, und allmählich scheidet sich das ammoniakhaltige Silbersalz der Nitrosolsäure in metallglänzenden, rosaroten Nädelchen aus, die sich beim Stehen noch vermehren. Nach Zugabe von etwa 4 g Silbernitrat ist die Lösung nur noch schwach blau. Den noch gelösten Anteil des Salzes kann man, allerdings in unreinem Zustande, durch vorsichtigen Zusatz von Essigsäure ausfällen. Das abfiltrierte Silbersalz wird mit schwach ammoniakhaltigem Wasser gewaschen, im Vakuum getrocknet und stellt verfilzte, blaustichig hellrote Nadeln mit metallischem Schimmer dar, die ein Molekül Kristallammoniak enthalten. Bei langsamem Verdunstenlassen verdünnter Lösungen werden millimeterlange Kristalle erhalten, die im auffallenden Licht

prachtvoll dunkelrot, in der Durchsicht amethystfarben erscheinen, ebenso wie die kleinen Kristalle unter dem Mikroskop. Die Ausbeute beträgt 2—2,5 g, also 61—77% der Theorie. Für die Analyse wurde eine Vorfällung gemacht, von der abfiltriert wurde.

0,2145 g Substanz: 0,2458 g CO_2 0,0556 g H_2O
0,2022 g „ 0,2289 g CO_2 0,0542 g H_2O
0,1784 g „ 24,4 ccm N (11°, 715,5 mm)
0,5481 g „ 0,2814 g Ag Cl
0,4793 g „ 0,2480 g Ag Cl
0,2998 g „ 0,1562 g Ag Cl
0,4401 g „ 0,2256 g Ag Cl
0,2157 g „ 0,1116 g Ag Cl

$C_7H_5O_2N_2Ag + NH_3$.

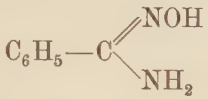
Ber.: C 30,66 H 2,92 N 15,33 Ag 39,42
Gef.: C 31,25 H 2,90 N 15,34 Ag 38,65
C 30,87 H 3,00 Ag 38,95
Ag 39,22
Ag 38,59
Ag 38,95.

Eigenschaften: Das Salz zersetzt sich im Schmelzröhrchen plötzlich bei 94° unter Abscheidung von Silber. Beim Erhitzen auf dem Platinblech verpufft es. Beim Aufbewahren im Präparatenglas zersetzt es sich schon nach wenigen Tagen, während es im Exsikkator mehrere Wochen beständig ist.

Beim Erhitzen für sich zerfällt es in Ammoniak, Benzonitril, metallisches Silber und Stickdioxyd, das durch Jodkaliumpapier nachgewiesen wurde. Daneben scheint sich etwas Wasser zu bilden, das wohl durch eine teilweise Reaktion zwischen Stickdioxyd und Ammoniak entstanden ist. Dieselben Spaltungsprodukte erhält man beim Kochen mit Wasser, wobei sich ein schöner Silberspiegel abscheidet. In verdünntem Ammoniak ist das Salz ziemlich schwer löslich, in mäßig konzentriertem löst es sich mit blauer Farbe, kann aber nicht mehr in reinem Zustande ausgefällt werden. Die Gegenwart

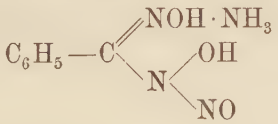
der NO-Gruppe äußert sich in der Liebermannschen Reaktion, sowie darin, daß die wässerige Suspension des Salzes aus angesäuerter Jodkaliumlösung Jod frei macht und salzsaure Anilinlösung diazotiert, was sich durch Kuppeln mit β-Naphtol nachweisen ließ.

Nachweis des Benzamidoxims.



Das zweite Spaltungsstück des primären Azokörpers, der aus dem Benzoxyamidoxim durch Ammoniak entsteht, das Benzamidoxim, bleibt in dem Äther gelöst, der von der blauen Lösung des nitrosolsauren Ammoniums getrennt wurde. Der Äther wurde abdestilliert und der Rückstand durch mehrmaliges Umkristallisieren aus einem Gemisch von drei Teilen Benzol und einem Teil Gasolin gereinigt. Er schmolz bei 77—79° (Tiemann und Krüger[1]) geben 79—80° an), gab schwache Eisenchloridreaktion und reduzierte ammoniakalische Silberlösung. Der Schmelzpunkt blieb beim Mischen mit analysiertem Benzamidoxim[2]) unverändert.

Neben dem gelösten Benzamidoxim findet sich im Äther in geringer Menge eine weiße Substanz suspendiert, die als das schwer lösliche Ammoniumsalz des Nitrosobenzoxyamidoxims



erkannt wurde und weiter unten besprochen wird.

Benznitrosolsaures Silber und Jod.

1,38 g Silbersalz wurden in Äther suspendiert und portionenweise mit einer ätherischen Lösung von 0,64 g Jod ver-

[1]) Ber. 17, 1685 (1884).

[2]) Vgl. Seite 50.

setzt. Das rote Salz verwandelte sich sofort in gelbes Jodsilber, und nach kurzem Schütteln war alles Jod bis auf eine schwache Gelbfärbung verbraucht. Die Ätherlösung wurde von dem Jodsilber in ein tariertes Glasschälchen filtriert und hinterließ nach dem Verdunsten 0,57 g (Ber.: 0,6 g) Diphenylglyoximperoxyd in schönen Kristallen. Deutlich war anfangs der Geruch nach Benzonitriloxyd zu merken, der aber rasch verschwand. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol schmolz das Peroxyd bei 114° und zeigte alle verlangten Eigenschaften.

0,1101 g Substanz: 12,1 ccm N (17,5°, 712,5 mm)

$C_{14}H_{10}O_2N_2$. Ber.: N 11,76
Gef.: N 11,91.

Das Kristallammoniak des Silbersalzes wird als solches frei und wurde in der Atmosphäre über dem Äther durch Curcumapapier, das Stickoxyd ebenso durch intensive Färbung von Jodkaliumpapier nachgewiesen. Bei der stets vorhandenen Feuchtigkeit reagiert das Stickoxyd zum Teil mit dem Ammoniak und läßt sich als Ammoniumnitrit aus dem Jodsilberniederschlag extrahieren und nachweisen.

Zum exakten Nachweis des bei dieser Reaktion frei werdenden Stickoxyds wurde die Zersetzung des Silbersalzes mit Jod in einer Kohlensäureatmosphäre vorgenommen und das entwickelte Gas im Azotometer aufgefangen. Es gab sich durch die Braunfärbung an der Luft, charakteristischen Geruch und Färbung von Jodkaliumpapier als Stickoxyd zu erkennen.

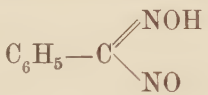
Versuche zur Darstellung anderer Salze und Ester der Benznitrosolsäure.

Außer dem Silbersalz konnte kein anderes Derivat der Nitrosolsäure isoliert werden. Das Ammoniumsalz ist in festem Zustande unbeständig. Beim Eindunsten seiner

Lösungen wurden stets braune Zersetzungsprodukte erhalten. Seine tiefblaue Lösung ist dagegen mehrere Tage beständig. Die ebenfalls blaue Kaliumsalzlösung wird erhalten, wenn man das Silbersalz in wässeriger Suspension mit der berechneten Menge Jodkalium schüttelt. Kupferacetat fällt aus der Ammoniumsalzlösung ein braunes Kupfersalz, das sich bald unter Geruch nach Benzonitril zersetzt.

Auch Alkylierungsversuche führten zu keinem Resultat. Schüttelt man das Silbersalz in absolutem Äther mit Jodäthyl, so erhält man eine schwach grüne Lösung, die sich nach kurzer Zeit wieder entfärbt. Auch die Versuche, die blaue Salzlösung mit Benzoylchlorid und Dimethylsulfat zu alkylieren, hatten keinen Erfolg. Die Unbeständigkeit der freien Nitrosolsäure scheint sich also auch auf ihre Ester zu übertragen.

Die freie Benznitrosolsäure.



Wenn man die blaue Ammoniumsalzlösung mit Äther überschichtet und vorsichtig verdünnte Essigsäure zutropft, dann löst sich beim Umschütteln die freie Säure mit schön smaragdgrüner Farbe im Äther. In Eis ist die Lösung mehrere Stunden haltbar, beim Eindunsten im Vakuum hinterläßt sie eine blaßgrüne Haut, die sich sofort unter Entwicklung von Stickoxyden zersetzt. Die Ätherlösung macht aus saurer Jodkaliumlösung Jod frei und gibt mit Alkalien wieder die blauen Salzlösungen.

Reduktion der Benznitrosolsäure.

In die blaue Ammoniumsalzlösung wurde bei Zimmertemperatur Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet. Die Lösung entfärbt sich rasch; die gelbliche Farbe, die bestehen bleibt, rührt von Schwefelammonium her. Man äthert

aus, trocknet mit Chlorcalcium und erhält nach dem Abdestillieren ein Öl, das rasch fest wird und nach mehrmaligem Umkristallisieren aus einem Gemisch von Benzol und 1/3 Gasolin in farblosen Tafeln erscheint, die bei 77—79° schmelzen und die Reaktionen des Benzamidoxims (Schmelzpunkt 79 bis 80°) zeigen.

0,1104 g Substanz: 21,0 ccm N (17,9°, 719 mm)

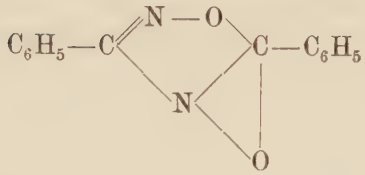
$C_7H_8ON_2$. Ber.: N 20,59
Gef.: N 20,77.

In gleicher Weise wurden 0,2 g reines Silbersalz reduziert, dessen Lösung in Ammoniak mit Schwefelwasserstoff gesättigt wurde. Das Reduktionsprodukt schmolz roh bei 74—76° und wurde durch Eigenschaften und Mischprobe mit dem vorigen identifiziert.

Oxydation des Silbersalzes.

1 g benznitrosolsaures Silber wurde in Ammoniak gelöst und eine Lösung von 0,38 g Kaliumpermanganat unter Kühlung mit dem Kältegemisch zugetropft. Unter Abscheidung von Braunstein nahm die Lösung erst eine grüne, dann die braunrote des benznitrolsauren Salzes an. Zugleich trat eine teilweise Zersetzung unter Geruch nach Benzonitril ein, zu dessen Entfernung ausgeäthert wurde. Zur Gewinnung der Nitrolsäure wurde mit frischem Äther überschichtet und vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Beim Umschütteln nahm der Äther eine braune Farbe an, die sich beim Stehen aufhellte. Nach dem Abdunsten konnte nur Geruch nach Nitriloxyd, dem einen Spaltungsprodukt der Nitrolsäure, wahrgenommen werden. Das andere Spaltungsstück, die salpetrige Säure, ließ sich nachweisen, wenn man die Ätherlösung der Nitrolsäure mit wässerigem Ammoniak schüttelte. Dabei wurde die Nitrolsäure von Ammoniak mit dunkelbrauner Farbe aufgenommen, und nach dem Ansäuern konnte man die salpetrige Säure durch Jodkalium erkennen.

3. Dibenzoxoazoxim.



a) Darstellung aus Benznitrosolsäure.

Die blaue Ammoniumsalzlösung der Benznitrosolsäure wird mit Kältemischung gekühlt und in kleinen Portionen mit verdünnter Salpetersäure oder Salzsäure versetzt. Während sich gelblich gefärbte, grobe Flocken abscheiden, fährt man mit dem Säurezusatz fort, bis nur noch eine schwache Blaufärbung bleibt. Der Niederschlag besteht aus Oxoazoxim, das noch mit einer zersetzlichen Säure verunreinigt ist, die die Isolierung des Oxoazoxims, falls man jetzt filtrieren wollte, unmöglich machen würde. Deshalb macht man sofort mit einigen Tropfen Ammoniak alkalisch, wobei diese Säure weggenommen wird, während das Oxoazoxim ungelöst zurückbleibt und abfiltriert wird.[1]) Man wäscht mit Wasser, trocknet auf Thon im Vakuum und kristallisiert aus Gasolin um. Man erhält so aus 7 g Oxyamidoxim 1,7 g Substanz vom Schmelzpunkt 120—125°, ca. 60% der Theorie. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Gasolin schmilzt die Verbindung bei 130—131° unter Zersetzung und bildet schwach bräunlich gefärbte Täfelchen. In ganz reinem Zustande wurde das Oxoazoxim nur nach der folgenden Methode erhalten. Es bildet dann farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 134°. Die

[1]) Aus der ammoniakalischen Lauge wurde beim Einleiten von Kohlendioxyd eine Substanz in geringer Menge gefällt, die sich als identisch mit dem weiter unten besprochenen Ammoniumsalz des Nitrosobenzoxyamidoxims erwies. Weiterhin schied sich bei Zusatz von verdünnter Schwefelsäure unter Entwickelung von Stickoxyden ein bräunlicher Körper aus, dessen weitere Reinigung bei seiner Unlöslichkeit nicht gelingen wollte. Auf seine Untersuchung wurde daher verzichtet.

Analyse wurde mit der aus Benznitrosolsäure dargestellten Verbindung ausgeführt.

0,1594 g Substanz: 0,3959 g CO_2 0,0593 g H_2O
0,1590 g „ 0,4113 g CO_2 0,0611 g H_2O
0,0779 g „ 8,3 ccm N (9,4°, 711 mm)

$C_{14}H_{10}O_2N_2$. Ber.: C 70,59 H 4,20 N 11,76
Gef.: C 69,71 H 4,28 N 11,96
C 70,55 H 4,30.

Die Molekulargröße wurde in Benzol durch Gefrierpunktserniedrigung bestimmt.

0,1787 g Substanz in 22,85 g Benzol.

$\Delta = 0{,}173°$.

Mol. Gew. Ber.: 238
Gef.: 226.

b) Darstellung aus Benzhydroximsäurechlorid.

Das Chlorid hält sich im Exsikkator längere Zeit unverändert. Eine größere Menge, die ich als Ausgangsmaterial für die Benznitrosolsäure dargestellt hatte, bewahrte ich bei Sommertemperatur in einer geschlossenen Flasche auf und fand nach einigen Tagen eine ölige Flüssigkeit vor, die Salzsäurewolken ausstieß und etwa nach zwei Wochen vollkommen zu einer festen, weißen Maße erstarrt war. Die weitere Untersuchung brachte das unverhoffte Resultat, daß ein großer Teil des Zersetzungsproduktes aus dem Chlorhydrat des Dibenzoxoazoxims bestand. Seine Isolierung geschah folgendermaßen:

Die feste Masse wurde in einer Reibschale mit absolutem Äther zerrieben, das ungelöst bleibende Chlorhydrat abfiltriert, in einen Scheidetrichter gebracht und durch Zusatz von Wasser hydrolisiert. Die Base wird leicht von Äther aufgenommen, während die Salzsäure in Wasser gelöst bleibt.[1])

[1]) Ein ungelöst bleibender Anteil wurde als Dibenzhydroxamsäure erkannt, die durch Schmelzpunkt, Mischprobe und ihr charakteristisches

Die ätherische Lösung wird mit Chlorcalcium getrocknet und im Wasserbad von 50° zur Trockene verdampft. Das als lockere, weiße Masse zurückbleibende Oxoazoxim wird aus Alkohol umkristallisiert und in farblosen, langen Nadeln erhalten, die sofort rein sind und bei 134° unter Zersetzung schmelzen.

0,0968 g Substanz: 10,6 ccm N (16,2°, 711,5 mm).

$C_{14}H_{10}O_2N_2$. Ber.: N 11,76
Gef.: N 11,93.

Auch die ölige Mutterlauge des Benzhydroximsäurechlorids, die von seiner Darstellung her längere Zeit aufbewahrt wurde, schied nach etwa einer Woche eine zähe, weiße Masse aus, aus der sich ebenso, wie hier beschrieben, Oxoazoxim in ziemlicher Menge gewinnen ließ.

Eigenschaften: Das Oxoazoxim löst sich leicht in Alkohol, Benzol und Chloroform, etwas weniger leicht in Äther, ziemlich schwer in Gasolin. Eisenchlorid gibt schwache Gelbfärbung, die sich beim Stehen zu dunkler Rotfärbung vertieft.

Beim Erhitzen zersetzt sich die Substanz in Benzonitril, Benzoesäure und salpetrige Säure. 0,5 g wurden eine Stunde lang im Ölbad auf 140—150° erhitzt. Das braune Öl wurde mit verdünnter Natronlauge alkalisch gemacht und das Benzonitril ausgeäthert. Die alkalische Lösung wurde angesäuert, die Benzoesäure mit Äther extrahiert und die salpetrige Säure mit Jodkalium nachgewiesen.

Dieselben Zersetzungsprodukte erhält man bei der Spaltung mit Alkali, die in alkoholischer Lösung vorgenommen wurde. 0,5 g Substanz wurden in Alkohol gelöst und mit 1,0 g einer 24% alkoholischen Kalilösung (2 Moleküle) stehen gelassen. Nach kurzer Zeit färbt sich die Lösung unter Erwärmen gelb, und alsbald beginnt benzoesaures Kalium aus-

---

Verhalten gegen Alkali identifiziert wurde. Ihre Entstehung, die auch schon von Werner und Bloch (Ber. 32, 1977) bei der Selbstzersetzung des Benzhydroximsäurechlorids beobachtet wurde, ist vielleicht auf Addition von Benzoesäure an Benzonitriloxyd zurückzuführen. (Vgl. Werner und Skiba, Ber. 32, 1657 [1899].)

zukristallisieren. Nach 5 Stunden wurde filtriert und das Benzonitril aus der alkalischen Lösung nach dem Verdünnen mit Wasser ausgeäthert. Zum exakten Nachweis wurde das Benzonitril mit 40% Schwefelsäure verseift und die Benzoesäure und das Ammoniak nachgewiesen. Die alkalische Lauge enthielt noch etwas Benzoesäure und salpetrige Säure.

Dichlorhydrat des Oxoazoxims.

Das Chlorhydrat bildet sich, wie wir gesehen haben, bei der freiwilligen Zersetzung des Benzhydroximsäurechlorids. Aus der Lösung des Oxoazoxims in absolutem Äther fällt es auf Zusatz von ätherischer Salzsäure in weißen Flocken aus, die sich im Vakuum ohne Säureverlust trocknen lassen und sich ungefähr bei 153° zersetzen. Wasser zerlegt das Salz sofort in seine Komponenten. Diese Eigenschaft benutzte ich zur Bestimmung der gebundenen Salzsäure, indem ich das Salz mit Wasser und Äther zerlegte und den freien Chlorwasserstoff mit $^1/_{10}$ N Kalilauge titrierte.

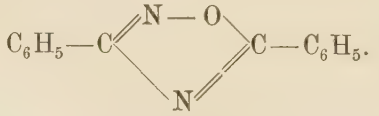
0,1055 g Substanz verbrauchten 6,6 cm $^1/_{10}$ N Kalilauge.

$C_{14}H_{10}O_2N_2 . 2\,HCl$. Ber.: Cl 22,83
Gef.: Cl 22,18.

Eine Bestimmung nach Carius, die mit teilweise hydrolisiertem Salz vorgenommen wurde, gab nur 19,42 % Cl. Das Verhältnis von Säure zu Base gleich 2:1 bleibt trotzdem bestätigt.

Reduktion des Dibenzoxoazoxims.

Dibenzazoxim.



Zu der Lösung des Oxoazoxims in Alkohol gibt man Zinkstaub und Essigsäure in kleinem Überschuß und kocht kurze Zeit. Nach dem Filtrieren scheidet sich das Azoxim beim Erkalten in langen, seidenglänzenden Nadeln aus, die

nach dem Umkristallisieren aus Alkohol scharf bei 109° schmelzen. (Tiemann und Krüger 108°.)[1]) Die Verbindung zeigt die verlangten Eigenschaften: sie ist unlöslich in Säuren und Alkalien, mit Wasserdämpfen flüchtig und sublimiert unzersetzt.

0,1984 g Substanz: 0,5505 g CO_2 0,0836 g H_2O
0,1060 g „ 12,2 ccm N (12,3°, 722 mm)

$C_{14}H_{10}ON_2$. Ber.: C 75,68 H 4,50 N 12,61
Gef.: C 75,68 H 4,71 C 12,95.

Oxoazoxim und Phosphorpentachlorid.

0,5 g Oxoazoxim werden mit 2 Molekülen Chlorphosphor (0,87 g) auf dem Wasserbad erwärmt, wobei nach kurzer Zeit Verflüssigung und Chlorentwicklung eintritt. Nach einer halben Stunde kühlt man ab, wobei der Kolbeninhalt fest wird, und zersetzt mit Eiswasser. Die ausgeschiedene Substanz, die Dibenzazoxim darstellt, wird abfiltriert und zeigt nach dem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol alle ihr zukommenden Eigenschaften. Sie schmilzt scharf bei 108 bis 109° ohne Zersetzung (Mischprobe 107°). Die Ausbeute beträgt 0,3 g.

4. Ammoniumsalz des Nitroso-benzoxyamidoxims.

Wie schon erwähnt, finden sich in dem Äther, der bei der Darstellung der Nitrosolsäure das gleichzeitig entstehende Benzamidoxim aufnimmt, weiße Flocken, deren Menge sich bei mehrtägigem Stehen vermehrt. Der Niederschlag wird filtriert und stellt nach dem Zerreiben mit Wasser und Alkohol rein weiße, fettig sich anfühlende, glänzende Schuppen dar, die als das Ammoniumsalz des Nitrosobenzoxyamidoxims erkannt wurden. Es zersetzt sich plötzlich bei 144°.

---

[1]) Ber. 17, 1695 (1884).

0,1873 g Substanz: 0,2906 g CO_2 0,0865 g H_2O
0,1971 g „ 48,5 ccm N (14,2°, 726 mm)
0,1080 g „ 26,7 „ N (15,0°, 727,5 „)
0,1321 g „ 33,8 „ N (15,0°, 705 „)

$C_7H_{10}N_4O_3$. Ber.: C 42,42 H 5,05 N 28,28
Gef.: C 42,31 H 5,17 N 27,61
N 27,69
N 27,76.

Der zu niedrig gefundene Stickstoffgehalt rührt wahrscheinlich von einer geringen Hydrolyse des Salzes bei der Reinigung her.

Dieselbe Verbindung kann man auch erhalten, wenn man zu einer ätherischen Lösung von Benzoxyamidoxim einen Überschuß von alkoholischem Ammoniak zugibt. Dabei tritt eine sehr schwache, grünliche Färbung auf, die jedenfalls von gebildeter Nitrosolsäure herrührt. Nach kurzem Stehen beginnt sich das weiße Ammoniumsalz auszuscheiden, das, sobald es sich nicht mehr vermehrt, abfiltriert und wie vorher gereinigt wird.

Eigenschaften: Beim Zerreiben mit Kalk und etwas Wasser entwickelt das Salz Ammoniak. Mit kochendem Wasser zersetzt es sich unter schwacher Gasentwicklung, während sich Benzonitril, Benzonitriloxyd, salpetrige Säure und Ammoniak bilden. Die Anwesenheit der Nitrosogruppe äußert sich in der Liebermann'schen Reaktion.

Mit verdünnten Säuren das freie Nitrosohydroxylamin zu gewinnen, gelang nicht. Beim vorsichtigen Zersetzen mit der berechneten Menge ganz verdünnter Salzsäure unter starker Kühlung wurde ein ätherlösliches Öl erhalten, auf dessen weitere Untersuchung verzichtet wurde, da es stark nach Nitriloxyd roch und im Vakuum nicht kristallisieren wollte. Bei gewöhnlicher Temperatur tritt vollkommene Spaltung ein, die zum Nachweis des dabei auftretenden Stickoxyds in einer Kohlensäureatmosphäre ausgeführt wurde.

0,2174 g Substanz gaben ca. 25 ccm Gas (berechnet 24,6 ccm NO), das fast vollständig von Ferrosulfat absorbiert wurde.

Die zurückgebliebene saure Lösung enthielt in geringer Menge eine weiße Substanz suspendiert, die vermutlich Diphenylglyoximperoxyd war, aber wegen Substanzmangel nicht genau untersucht werden konnte. Von anderen Spaltungsprodukten ließ sich Benzoësäure durch Ausäthern aus der sauren Lösung gewinnen und durch Mischprobe und Eigenschaften nachweisen. Ein Körper, der Fehling'sche Lösung reduzierte, war offenbar Benzoxyamidoxim, denn er ließ sich mit Ammoniak in das blau gefärbte Nitrosolsäuresalz überführen, das sich seinerseits durch Jodabscheidung aus saurer Jodkaliumlösung zu erkennen gab.

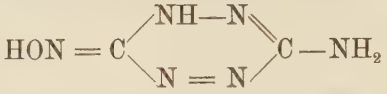
Synthese des Nitroso-oxyamidoxims.

0,5 g Benzoxyamidoxim werden in Äther gelöst und mit einer wässerigen Lösung von 0,25 g Natriumnitrit (etwas mehr als berechnet) unterschichtet. Unter Kühlung mit dem Kältegemisch läßt man sehr verdünnte, überschüssige Salzsäure zufließen. Das sich bildende freie Nitroso-oxyamidoxim bleibt im Äther gelöst, der abgehoben und ein paar Augenblicke mit wasserfreiem Natriumsulfat geschüttelt wird. Auf Zusatz von alkoholischem Ammoniak fällt das Ammoniumsalz sofort aus. Es stimmt in allen Eigenschaften mit dem Kontrollpräparat überein.

Zu einer Darstellung eignet sich indes die Methode nicht. Man könnte einwenden, daß das Ammoniumsalz auch durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf noch unverändertes Ausgangsmaterial, wie oben beschrieben, entstehe. In diesem Falle beansprucht jedoch die Bildung der Verbindung längere Zeit, während bei der Synthese die sofort eintretende Fällung beweist, daß schon das freie Nitroso-oxyamidoxim vorhanden ist.

Anhang.

Reduktion des Isonitroso-amido-dihydrotetrazins.



Die auf Seite 13 nur kurz erwähnte Reduktion des Isonitroso-amido-dihydrotetrazins habe ich nachträglich weiter verfolgt, ohne jedoch zu eindeutigen Resultaten zu gelangen. Die Reduktion mit Zinkstaub und Salzsäure führt zu einer farblosen Base, die die empirische Formel $C_4H_{10}ON_{10}$ besitzt und deren Entstehung aus dem Tetrazin nicht auf einfache Weise erklärt werden kann. Ob durch die Reduktion zwei Moleküle, etwa nach Art der Pinakonbildung, zusammengefügt werden oder ob schon das ursprüngliche Tetrazin doppelte Molekulargröße besitzt, muß einer späteren Untersuchung vorbehalten bleiben.

Das Reduktionsprodukt verliert bei der Oxydation mit Bromwasser in saurer Lösung zwei Wasserstoffatome und geht in eine braune, schwer lösliche Substanz von sauren Eigenschaften über. Setzt man die Oxydation mit Bromwasser in alkalischer Lösung fort, so tritt eine äußerst intensive, prachtvoll dunkelblaue Farbe unbekannter Natur auf, die rasch wieder verschwindet. Diese Reaktion kann wegen ihrer hohen Empfindlichkeit zum Nachweis des Reduktionsprodukts benutzt werden.

Ausführung der Reduktion.

0,5 g Tetrazinchlorhydrat werden in einem Reagensglase mit Wasser übergossen und unter Zugabe von einigen Tropfen verdünnter Salzsäure und etwas Zinkstaub gekocht. Nach einer Viertelstunde ist unter abwechselndem Zufügen von Salzsäure und Zinkstaub klare Lösung mit gelblicher

Farbe eingetreten. Man filtriert und gibt Soda in schwachem Überschuß zu, wodurch das Zinkkarbonat gleichzeitig mit dem Zinkdoppelsalz des Reduktionsproduktes ausfällt. Der Niederschlag wird abgesaugt, noch feucht in verdünnter Essigsäure gelöst und das Zink mit Schwefelwasserstoff gefällt. Das Filtrat vom Zinksulfid wird im Vakuum mit Kapillare bei ca. 40—50° eingedampft, wobei sich das Reduktionsprodukt in farblosen Flocken abscheidet. Die Ausbeute beträgt 0,3 g. Es wird aus Wasser umkristallisiert und zeigt, bis auf 280° erhitzt, keine Veränderung.

Eine Abspaltung von Ammoniak, die bei der Reduktion zu erwarten war, konnte nicht nachgewiesen werden.

Die Analysen stimmten auf die Formel $C_4H_{10}N_{10}O$.

0,1413 g Substanz: 84,2 ccm N (17,5°, 719 mm)
0,1162 g „ 0,0946 g CO_2 0,0518 g H_2O
0,1423 g „ 0,1144 g CO_2 0,0628 g H_2O

$C_2H_{10}N_{10}O$. Ber.: C 22,43 H 4,67 N 65,42
Gef.: C 22,20 H 4,99 N 65,19
C 21,93 H 4,94.

Die salzsaure Lösung des Reduktionsproduktes gibt mit Pikrinsäure ein gelbes, schwer lösliches Pikrat, das über 200° verkohlt.

0,0774 g Substanz: 0,0810 g CO_2 —H_2O
0,1183 g „ 0,1240 g C_2O 0,0281 g H_2O
0,1135 g „ 34,2 ccm N (17°, 727 mm)

$C_4H_{10}N_{10}O$. 2 $C_6H_3N_3O_7$.

Ber.: C 28,57 H 2,38 N 33,33
Gef.: C 28,45 H — N 33,43
C 28,59 H 2,66.

In salzsaurer Lösung entsteht mit Bromwasser ein braunes Oxydationsprodukt, das sich in Natronlauge mit braunroter Farbe löst. Die Analysen ergeben die Formel $C_4H_8N_{10}O$.

0,0639 g Substanz: 0,0556 g CO_2 0,0195 g H_2O
0,0844 g „ 0,0718 g CO_2 0,0302 g H_2O
0,1349 g „ 81,4 ccm N (19°, 725 mm.)

$C_4H_8N_{10}O$. Ber.: C 22,64 H 3,77 N 66,04
Gef.: C 22,73 H 3,41 N 66,11
C 23,20 H 4,00.

Die Lösung dieses Oxydationsproduktes in Ammoniak gibt mit Silbernitrat ein rotes, voluminöses Silbersalz, das nach dem Trocknen ein schwarzes, auf Platin schwach verpuffendes Pulver darstellt.

0,1924 g Substanz: 0,1284 g AgCl.

$C_4H_6N_{10}OAg_2$. Ber.: Ag 50,70
Gef.: Ag 50,24.

Fügt man zu der braunen, alkalischen Lösung des Oxydationsproduktes Bromwasser, so entsteht eine äußerst intensive, schön dunkelblaue Farbe, die nur kurze Zeit beständig ist. Diese Reaktion tritt auch ein, wenn man das Reduktionsprodukt des Tetrazins in alkalischer Lösung mit Bromwasser versetzt.

Lebenslauf.

Am 29. Mai 1883 bin ich, Hugo Bauer, in Frankfurt a. M. als Sohn des Kaufmanns Gustav Bauer geboren. Ich besuchte das dortige Kaiser-Friedrichs-Gymnasium und widmete mich, nachdem ich Ostern 1901 das Reifezeugnis erhalten hatte, dem Studium der Chemie. Zunächst arbeitete ich ein Semester im Laboratorium des Physikalischen Vereins zu Frankfurt a. M., dann elf Semester an der Universität München im Laboratorium des Herrn Geheimrats Professor A. v. Baeyer. Nach Bestehen des Verbandsexamens im Juli 1903 und des Doctorandums im Februar 1905 führte ich unter der Leitung des Herrn Privatdozenten Dr. H. Wieland die vorliegende wissenschaftliche Arbeit aus.